



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов



ISSN 2713-0193

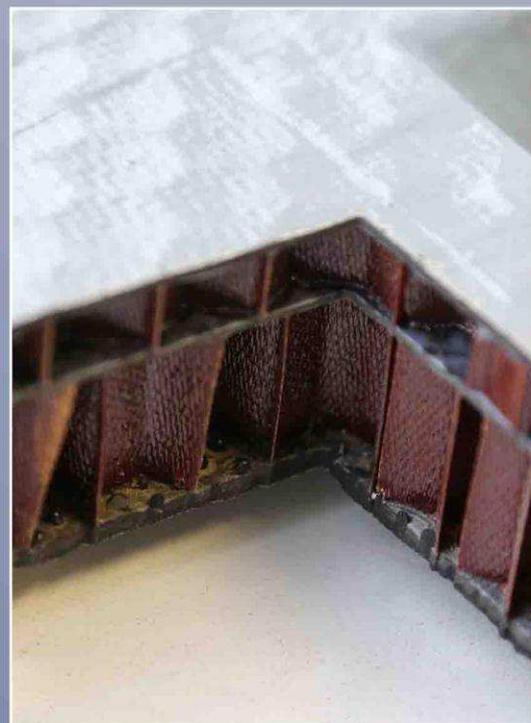
№2 (67)
2022

№2 (67) 2022

Авиационные материалы и технологии

научно-технический журнал

АВИАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

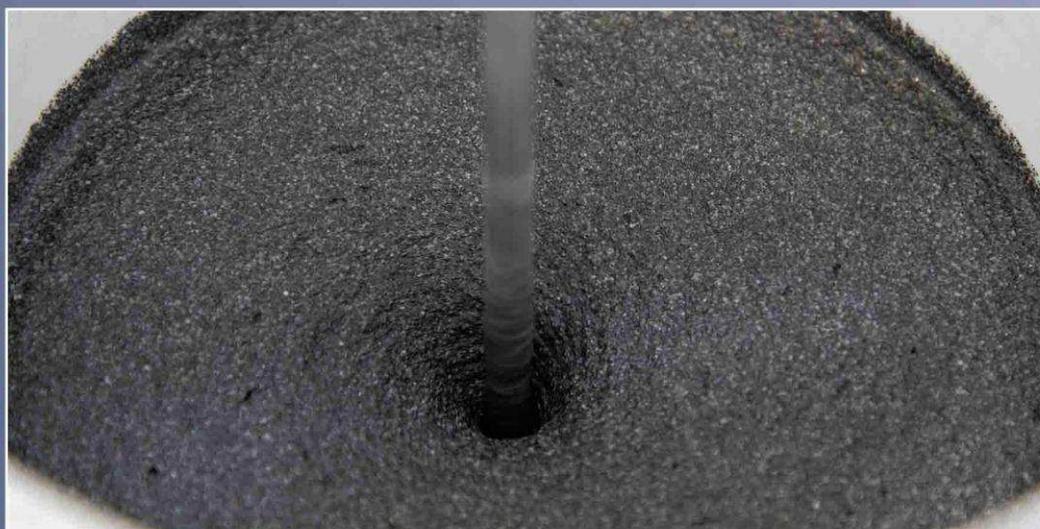


Жаропрочные и конструкционные материалы

Металлические и неметаллические композиционные материалы

Защитные и функциональные материалы и покрытия

Ресурсные и климатические испытания материалов



www.viam.ru





ВИАМ – ВЕДУЩИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР В ОБЛАСТИ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

- Реализует полный инновационный цикл – от фундаментальных и прикладных исследований до создания высокотехнологичных наукоемких производств по выпуску материалов нового поколения, полуфабрикатов и уникального технологического оборудования.
- Разрабатывает и поставляет широкую номенклатуру металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов и средств защиты от коррозионных поражений и биоповреждений с возможностью осуществления поставки продукции под контролем ВП МО РФ.

На основании одобренного Президентом Российской Федерации В.В. Путиным принципа создания отрасли малотоннажных производств в материаловедческих НИИ и ГНЦ в ВИАМ создано:

25 высокотехнологичных наукоемких производств по выпуску
253 наименований материалов и полуфабрикатов

ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР

- Включает 19 комплексов уникальной стендовой и испытательной базы.
- Проводит более 1000 видов исследований и испытаний на 1100 единицах исследовательского и испытательного оборудования.
- Аккредитован в качестве технически компетентного центра Росавиацией, Российским морским регистром судоходства, филиалом ФГБУ «46 ЦНИИ» Минобороны России, признан компанией Snecma группы SAFRAN.
- Включен в международную сеть станций климатических испытаний Atlas Material Testing Technology LLC.



УЛЬЯНОВСКИЙ
НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР



Разработка технологий и производство полуфабрикатов и изделий из ПКМ.

ГЕЛЕНДЖИКСКИЙ
ЦЕНТР КЛИМАТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ ИМ. Г.В. АКИМОВА



Единственный в России соответствующий международным стандартам центр климатических испытаний материалов, средств защиты от коррозии, старения и биоповреждений при одновременном воздействии нагрузок и коррозионной среды.

ВОСКРЕСЕНСКИЙ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР



Разработка технологий и производство бериллийсодержащих сплавов, полимерных связующих, препрегов, материалов для безэховых камер.

АВИАЦИОННЫЕ

МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

научно-технический журнал

ПЕРИОДИЧНОСТЬ 4 ВЫПУСКА В ГОД

№ 2 (67) июнь 2022

Учредитель периодического издания
НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ

Редакционный совет

Председатель совета – главный редактор
Каблов Е.Н. академик РАН, профессор

**Заместитель председателя совета –
заместитель главного редактора**

Антипов В.В. докт. техн. наук (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)

Члены совета:

Берлин А.А. академик РАН, профессор
(ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН)

Габдуллин М.Т. канд. физ.-мат. наук (Казахский национальный университет им. аль-Фараби)

Гречников Ф.В. академик РАН, профессор (Самарский университет)

Епишин А.И. докт. физ.-мат. наук (ИСМАН РАН)

Красовский А.Л. канд. хим. наук (Dow Chemical Company)

Кульков А.А. докт. техн. наук, профессор (ЦНИИИСМ)

Ломберг Б.С. докт. техн. наук (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)

Марковцев В.А. докт. техн. наук (Ульяновский НИАТ)

Постнов В.И. докт. техн. наук (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)

Славин А.В. докт. техн. наук (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)

Шмотин Ю.Н. докт. техн. наук (АО «ОДК»)

Коломиец Ю.В. *ответственный секретарь*
(НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)

Издатель:

НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ

105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Тел.: +7 (499) 261-86-77; факс: +7 (499) 267-86-09
Эл. почта: admin@viam.ru; сайт: www.viam.ru

Редакция:

редакторы – Е.А. Аграфенина, Ю.В. Коломиец;
корректор – И.С. Туманова; верстка – М.С. Закржевская

Ответственный за выпуск – В.Г. Дворяшин

Адрес редакции:

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Тел.: +7 (499) 263-87-37; +7 (499) 263-87-18; факс: +7 (499) 267-86-09
Эл. почта: journal@viam.ru; сайт: www.journal.viam.ru

Свидетельство о регистрации средства массовой информации:
Эл № ФС77-79717 от 07.12.2020

Журнал включен в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук, наукометрическую базу РИНЦ (Российский индекс научного цитирования), реферативно-информационную базу RSCI (Russian Science Citation Index на платформе Web of Science). Журнал входит в Международную ассоциацию издателей (PILA – Publishers International Linking Association) и участвует в проекте CrossRef. Всем статьям, публикуемым в журнале, присваиваются индексы DOI (Digital Object Identifier).

Полные тексты статей с 2005 по 2019 год находятся в открытом доступе на официальном сайте журнала www.journal.viam.ru в разделе «Архив журнала».

Полные тексты статей журнала текущего года доступны при оформлении коммерческого доступа к изданию.

При использовании материалов в любой форме ссылка на журнал «Авиационные материалы и технологии» обязательна.

В сведениях об авторах указываются данные, актуальные на момент представления рукописи в редакцию.

СОДЕРЖАНИЕ

К 90-летию НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ 3

Жаропрочные сплавы и стали

Базылева О.А., Аргинбаева Э.Г., Луцкая С.А., Дмитриев Н.С. 5

Литейный интерметаллидный сплав на основе соединения Ni₃Al для турбинных лопаток газотурбинных двигателей

Неруш С.В., Свиридов А.В., Афанасьев-Ходыкин А.Н., Галушка И.А., Тарасов С.А. 18

Разработка технологии пайки деталей, полученных аддитивными технологиями, из металлпорошковой композиции на основе кобальта

Капланский Ю.Ю., Мазалов П.Б. 30

Мировые тенденции развития тугоплавких высокоэнтропийных сплавов для теплонагруженных узлов аэрокосмической техники (обзор)

Мовенко Д.А., Шуртаков С.В. 43

Причины образования микротрещин и снижение плотности их распределения в изделиях из никелевых жаропрочных сплавов, изготовленных методом СЛС (обзор)

Легкие сплавы

Крохина В.А., Путьрский С.В., Грибков М.С. 52

Исследование структуры и механических свойств сварных соединений из титанового сплава BT22M

Полимерные материалы

Гусева М.А., Синяков С.Д., Долгова Е.В., Пономаренко С.А. 63

Исследование влияния свойств фенолформальдегидной смолы и режима отверждения на характеристики связующего ФН

Композиционные материалы

Воронов В.А., Чайникова А.С., Лебедева Ю.Е., Житнюк С.В. 74

Получение, физико-механические и триботехнические свойства горячепрессованного углерод-керамического композиционного материала на основе карбида кремния

Дворецкая Е.В., Королев Д.В., Пискорский В.П., Валеев Р.А., Коплак О.В., Моргунов Р.Б. 85

Магнетронное напыление оболочки железа и микровключения в микропроводах PrDyFeCoV

Гаращенко А.Н., Кульков А.А., Страхов В.Л. 97

Влияние срока эксплуатации на огнезащитную эффективность вспучивающихся покрытий и огнестойкость конструкций

Мараховский П.С., Баринов Д.Я., Шорстов С.Ю., Воробьев Н.Н. 111

Вопрос создания физических и математических моделей тепло- и массопереноса при изготовлении деталей методом аддитивных технологий (обзор)

Защитные и функциональные покрытия

Меркулова Ю.И., Куршев Е.В., Вдовин А.И., Андреева Н.П. 120

Микроструктурные и электрохимические исследования лакокрасочных покрытий в условиях натуральных климатических испытаний тропического климата Северной Америки

Испытания материалов

Баринов Д.Я. 131

К выбору оптимальной толщины образца углепластика при измерениях теплопроводности импульсным методом

AVIATION

MATERIALS AND TECHNOLOGIES

scientific and technical journal

PUBLICATION FREQUENCY – QUARTERLY

№ 2 (67) June 2022

Founder

NRC «Kurchatov Institute» – VIAM

Editorial board**Chairman of the Board – Editor-in-Chief****Kablov E.N.** Academician of RAS, Professor**Vice-chairmen of the Board – Deputy Editor-in-Chief****Antipov V.V.** Doctor of Sciences (Tech.)
(NRC «Kurchatov Institute» – VIAM)**Members of the Board:****Berlin A.A.** Academician of RAS, Professor (Semenov
Institute of Chemical Physics of RAS)**Gabdullin M.T.** Candidate of Sciences (Phys. & Math.)
(Al-Farabi Kazakh National University)**Grechnikov F.V.** Academician of RAS, Professor
(Samara University)**Epishin A.I.** Doctor of Sciences (Phys. & Math.)
(ISMAN RAS)**Krasovskiy A.L.** Candidate of Sciences (Chem.)
(Dow Chemical Company)**Kulkov A.A.** Doctor of Sciences (Tech.), Professor
(CRISM)**Lomborg B.S.** Doctor of Sciences (Tech.)
(NRC «Kurchatov Institute» – VIAM)**Markovtsev V.A.** Doctor of Sciences (Tech.)
(Ulyanovsk NIAT)**Postnov V.I.** Doctor of Sciences (Tech.)
(NRC «Kurchatov Institute» – VIAM)**Slavin A.V.** Doctor of Sciences (Tech.)
(NRC «Kurchatov Institute» – VIAM)**Shmotin Yu.N.** Doctor of Sciences (Tech.) (UEC)**Kolomiets Ju.V.** Executive Secretary (NRC «Kurchatov
Institute» – VIAM)**Publisher:**

NRC «Kurchatov Institute» – VIAM

17, Radio str., Moscow, 105005, Russia
Phone: +7 (499) 261-86-77; fax: +7 (499) 267-86-09
E-mail: admin@viam.ru; web: www.viam.ru**Editorial Staff:**editors – E.A. Agrafenina, Ju.V. Kolomiets;
proofreader – I.S. Tumanova; make-up – M.S. Zakrzhevskaya
Responsible for issue – V.G. Dvoryashin**Editorial Address:**17, Radio str., Moscow, 105005, Russia
Phone: +7 (499) 261-86-77; fax: +7 (499) 267-86-09
E-mail: journal@viam.ru; web: www.journal.viam.ru

The mass media registration certificate No. ЭН № ФС77-79717 (Dec. 07, 2020)

The Journal is included in PILA (Publishers International Linking Association) and participates in the project CrossRef. All published in the Journal articles are assigned indexes DOI (Digital Object Identifier).

The Journal is included in the abstract and information base RSCI (Russian Science Citation Index on Web of Science), the scientometric base RISC (Russian Index of Scientific Citing) and in «The List of leading reviewed scientific journals and issues, where the main scientific results of theses for competition for the scientific degrees of Doctor and Candidate of Science have to be published» (approved by the Higher Attestation Commission under the Ministry of Education and Science of the Russian Federation – abbr. VAK in Russian). The content of the Journal since 2005 to 2019 is available in an open access format at the section «Archive» on the official web-site www.journal.viam.ru.

The content of the Journal of the current year is available registration commercial access.

In section about authors' information should be indicated data which are actual at the time of submitting manuscript to the editor.

© NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, 2022

CONTENTS**To the 90th anniversary of NRC «Kurchatov Institute» – VIAM** 3**Heat-resistant alloys and steels****Bazyleva O.A., Arginbayeva E.G., Lutskaya S.A., Dmitriev N.S.** Foundry intermetallic alloy based on Ni₃Al compound for turbine blades gas turbine engines 5**Nerush S.V., Sviridov A.V., Afansiev-Khodykin A.N., Galushka I.A., Tarasov S.A.** Development of brazing technology for parts obtained by additive technologies from cobalt based metal powder composition 18**Kaplanskiy Yu.Yu., Mazalov P.B.** World trends in the development of refractory high-entropy alloys for heat-loaded units of aerospace technics (review) 30**Movenko D.A., Shurtakov S.V.** Micro-crack formation and controlling in nickel superalloys processed by selective laser melting (review) 43**Light-metal alloys****Krokhina V.A., Putyrskiy S.V., Gribkov M.S.** Analysis of structure and mechanical properties of welded joint from titanium alloy VT22M 52**Polymer materials****Guseva M.A., Sinyakov S.D., Dolgova E.V., Ponomarenko S.A.** Study of the effect of the properties of phenol-formaldehyde resin and the curing mode on the characteristics of the FN binder 63**Composite materials****Voronov V.A., Chainikova A.S., Lebedeva Yu.E., Zhitnyuk S.V.** Production, physico-mechanical and tribotechnical properties of hot-pressed carbon-ceramic composite material on the basis of silicon carbide 74**Dvoretzkaya E.V., Korolev D.V., Piskorskii V.P., Valev R.A., Koplak O.V., Morgunov R.B.** Magnetron sputtering of the iron shell and microinclusions in microwires PrDyFeCoB 85**Garashchenko A.N., Kulkov A.A., Strakhov V.L.** The effect of the service life on the flame-retardant efficiency of the bulging coatings and the fire resistance of structures 97**Marakhovskij P.S., Barinov D.Ya., Shorstov S.Yu., Vorobei N.N.** On creation of physical and mathematical models of heat and mass transfer during manufacturing by additive technologies (review) 111**Protective and functional coatings****Merkulova Yu.I., Kurshev E.V., Vdovin A.I., Andreeva N.P.** Microstructural and electrochemical studies of paint coatings under natural climate tests of tropical climate of North America 120**Material tests****Barinov D.Ya.** About selection of optimal thickness of the carbon sample for thermal conductivity measurements using laser flash method 131

Уважаемые коллеги!

В 2022 году Всероссийский (ранее – Всесоюзный) научно-исследовательский институт авиационных материалов (ныне – НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ) отмечает славный юбилей – 90 лет со дня основания. Страницы истории ВИАМ наполнены самоотверженной работой и свершениями на благо нашей страны, памятными датами, научными достижениями, определившими научно-технический прогресс. Ведь именно благодаря применению конструкторами материалов нового поколения и современных технологий удается реализовать уникальные конструкции и прорывные проекты в различных отраслях промышленности. Мы гордимся тем, что 95 % всех материалов, которые использовались при создании советской авиационной, ракетной, космической техники, – это материалы ВИАМ.

В создании нашего института принимали участие выдающиеся советские ученые, конструкторы, которые понимали, что именно материал определяет облик изделия, его массу, прочность и другие характеристики, позволяющие воплотить замысел разработчика. При этом существует основное требование: материал для авиационной техники должен быть легким, но в то же время очень прочным. Собственно над этими материаловедческими задачами коллектив успешно работает с первых дней основания – приказом наркома тяжелой промышленности СССР Г.К. Орджоникидзе ВИАМ создан 28 июня 1932 года в составе Главного управления авиационной промышленности.

С именем института связано зарождение и становление отечественного материаловедения – науки, представляющей собой фундаментальные и прикладные исследования для решения материаловедческих задач в авиа- и машиностроении, космической отрасли, энергетике, строительстве, медицине и других отраслях экономики. Разработки ученых ВИАМ стали весомым вкладом в Победу нашего народа в Великой Отечественной войне, в 1945 году институт был награжден орденом Ленина. ВИАМовцы принимали активное участие в создании технологической мощи Советского Союза – были разработаны материалы для космоса и реализации атомного проекта.

В стенах ВИАМ работали выдающиеся ученые – И.И. Сидорин, Г.В. Акимов, А.Т. Туманов, С.Т. Кишкин, Н.М. Склярлов, Я.Д. Аврасин, И.Н. Фридляндер и многие другие. Специалистами института были созданы новые алюминиевые сплавы, высокопрочные сплавы и стали, разработаны первые методы неразрушающего контроля – все это имело определяющее значение для развития отечественного авиапрома.

Сегодня НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ является крупнейшим центром материаловедения в России и развивает фундаментальные и прикладные исследования в области металловедения и термической обработки конструкционных и функциональных материалов, аддитивных технологий, физической химии, химии полимеров, теплозащиты, коррозии, микологии, теории прочности и надежности, физических методов неразрушающего контроля. Проводятся комплексные исследования климатической стойкости конструкционных и функциональных материалов в условиях воздействия внешних факторов и в ожидаемых условиях эксплуатации.

Институту присвоен статус Государственного научного центра Российской Федерации, что свидетельствует о его особом, стратегически важном значении для государства. Безусловно, это заслуга всех сотрудников ВИАМ и его филиалов – Ульяновского научно-технологического центра, Воскресенского экспериментально-технологического центра по специальным материалам, Геленджикского центра климатических испытаний имени Г.В. Акимова. Ежедневно коллектив института решает задачи по разработке материалов нового поколения и технологических процессов их производства, отрабатывает способы и средства защиты материалов от коррозии, старения, старения и биоповреждений. За большой вклад в разработку материалов нового поколения и технологий их переработки для авиационно-космического и оборонно-промышленного комплексов коллективу ВИАМ в 2002, 2007, 2012 и 2017 годах была объявлена благодарность Президента Российской Федерации.

На протяжении всей истории существования ВИАМ всегда отличал системный подход к решению самых сложных задач, которые ставило перед институтом руководство страны. Наша деятельность – это масштабная работа в целях развития отечественной промышленности и укрепления обороноспособности государства.

Действующие в ВИАМ 25 малотоннажных высокотехнологичных производств позволяют выпускать 253 наименования продукции и тем самым решать задачи как отечественного ОПК, так и других отраслей нашей промышленности. Кроме того, институт производит не только материалы, но и высокотехнологичное оборудование в кооперации с отечественными партнерами: специальные автоматизированные вакуумные плавильно-заливочные, вакуумно-дуговые установки и вакуумные установки для нанесения защитных жаропрочных покрытий по ионно-плазменной технологии.

В 2008 году В.В. Путин в ходе рабочего визита в ВИАМ поддержал инициативу разработки критических технологий в области авиационного двигателестроения. Важным шагом стало то, что одним из приоритетных направлений был определен проект по созданию двигателя ПД-14 для самолета МС-21. При разработке этого двигателя удалось получить качественное изменение основных параметров его рабочего режима, в том числе увеличение степени двухконтурности (в два раза), температуры газа перед турбиной (на 100 К), суммарной степени сжатия в компрессоре (на 20 %), благодаря чему удельный расход топлива снизился на 12 %, а экономичность работы двигателя и соответствие экологическим параметрам значительно повысились. Создание двигателя ПД-14 стало возможным благодаря применению 20 материалов нового поколения, разработанных в ВИАМ, и более 50 доработанных серийных марок материалов.

Впервые в отечественной инженерной и технологической практике сконструирована и изготовлена мотогондола ПД-14 из отечественных полимерных композиционных материалов, которые

обеспечили снижение массы конструкции не менее чем на 20 % при сохранении требуемых упруго-прочностных свойств, в том числе высоких ударной вязкости и стойкости к климатическим факторам.

Кроме того, методом аддитивных технологий из отечественной металлопорошковой композиции в ВИАМ была изготовлена первая «боевая» деталь двигателя ПД-14, полностью отвечающая требованиям конструкторской документации, – завихритель фронтального устройства камеры сгорания. Технологический цикл производства этих деталей составил всего шесть дней при стопроцентном выходе годного, тогда как традиционный технологический цикл – литье по выплавляемым моделям – составляет 60 дней при выходе годного 40 %. При этом производительность труда была увеличена в 10 раз.

В ВИАМ создан первый и единственный в нашей стране полный (замкнутый) цикл аддитивного производства. В настоящее время аддитивные технологии активно применяются на различных производствах и у нас в стране, и за рубежом. Относительно недавно в 3D-сфере началась новая эра – печать из металлических материалов. Именно эта технология аддитивного производства стала основой происходящей сейчас промышленной революции. Специалисты института стали первопроходцами в этой области: с 2014 года для аддитивных технологий разработан ряд уникальных сплавов, имеющих неоспоримые преимущества перед зарубежными материалами. Завершен вывод на рынок более 20 адаптированных сплавов, которые хорошо знакомы конструкторским бюро и серийным заводам.

Сегодня по аддитивным технологиям в институте организовано серийное производство деталей для двигателей ПД-14 и ТВ7-117СТ, также ведутся работы по разработке аддитивных технологий для двигателя большой тяги ПД-35 и вертолетных двигателей ВК-650В и ВК-1600В.

Кроме того, в беспрецедентно короткие сроки в ВИАМ разработали пять новых литейных жаропрочных сплавов для авиационного двигателя ПД-8. Это современный двухконтурный турбовентиляторный двигатель, головным разработчиком которого является ПАО «ОДК-Сатурн». Неоспоримым преимуществом нового двигателя перед предшественниками является улучшенный удельный расход топлива, пониженная стоимость жизненного цикла и соответствие всем экостандартам. Серийное производство новых сплавов организовано на мощностях высокотехнологичного научно-производственного комплекса НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ. Разработанные материалы превосходят по уровню механических и эксплуатационных свойств зарубежные сплавы-аналоги.

Ведется также работа по импортозамещению металлопорошковых композиций для нанесения высокотемпературных защитных покрытий на ответственные детали газотурбинных установок и двигателей. Всего освоено более 60 марок материалов, в том числе критически необходимых для локализации производства ГТУ.

По инициативе ВИАМ в 2011 году с учетом приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации, тенденций развития материалов в мире, стратегий инновационного развития интегрированных структур были разработаны «Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года». Этот документ, актуализированный в 2017 году, одобрен на межотраслевых совещаниях с участием представителей федеральных органов исполнительной власти, государственных корпораций, Российской академии наук, интегрированных структур, государственных научных центров, ведущих конструкторских бюро, национальных исследовательских университетов, предприятий металлургической и химической промышленности. Стратегические направления согласованы 13 генеральными конструкторами, пятью руководителями приоритетных технологических направлений, одобрены научно-техническим советом Военно-промышленной комиссии Российской Федерации. В 2019 году Стратегические направления одобрены на Коллегии ВПК и утверждены НТС ВПК.

В «Стратегических направлениях развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» заложены базовые принципы создания материалов нового поколения и сложных технических систем. В настоящее время этот документ играет определяющую роль в проведении прорывных исследований в авиационно-космической отрасли, является базисом, на основе которого выполняется разработка инновационных материалов и технологий нового поколения, создается высокотехнологичная продукция. При этом важно подчеркнуть, что успешная работа ВИАМ основывается на тесном сотрудничестве с институтами Российской академии наук, отраслевыми институтами, государственными научными центрами, государственными корпорациями и интегрированными компаниями.

В соответствии с Указом Президента Российской Федерации Владимира Владимировича Путина 2022–2031 годы в России объявлены десятилетием науки и технологий. И мы понимаем, насколько важна роль отечественного материаловедения в эпоху глобальных геополитических перемен, ведь материалы всегда играли системообразующую роль в создании конкурентоспособной продукции. Сегодня перед нами стоит цель – обеспечить разработку и серийное производство сложных технических систем полностью на основе отечественных материалов.

Следует отметить, что у ВИАМ действительно мощные традиции, и именно это во многом определяет успех нашей работы на протяжении десятилетий. Мы отдаем дань глубокого уважения ученым и специалистам института за вклад, который они внесли в решение важнейших вопросов в сфере материаловедения.

В завершение хочется поздравить всех коллег с юбилеем ВИАМ и еще раз подчеркнуть, что наша работа имеет стратегическое значение для укрепления обороноспособности государства и достойного ответа всем глобальным вызовам извне. Желаю вам новых успехов на благо российской науки!

В.В. Антипов,
и.о. генерального директора
НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, д.т.н.

Научная статья

УДК 669.715'24

DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-5-17

ЛИТЕЙНЫЙ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫЙ СПЛАВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЯ Ni_3Al ДЛЯ ТУРБИНЫХ ЛОПАТОК ГАЗОТУРБИНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

О.А. Базылева¹, Э.Г. Аргинбаева¹, С.А. Луцкая¹, Н.С. Дмитриев¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Приведены методы компьютерного прогнозирования основных характеристик высокотемпературного интерметаллидного сплава на основе Ni_3Al по его химическому составу. Представлены расчетные и экспериментальные значения термодинамических и прочностных параметров рассматриваемого сплава. Проанализированы структурные изменения после высокотемпературных выдержек в течение 10 и 50 ч. Экспериментально подтверждена термическая стабильность и работоспособность материала при температурах до 1200 (длительно) и 1250 °C (кратковременно).

Ключевые слова: литейные сплавы, интерметаллидные сплавы на основе Ni_3Al , γ' -фаза, компьютерное конструирование, баланс легирования, термическая обработка

Для цитирования: Базылева О.А., Аргинбаева Э.Г., Луцкая С.А., Дмитриев Н.С. Литейный интерметаллидный сплав на основе соединения Ni_3Al для турбинных лопаток газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 2 (67). Ст. 01. URL: <http://www.journal.viam.ru>. DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-5-17.

Scientific article

FOUNDRY INTERMETALLIC ALLOY BASED ON Ni_3Al COMPOUND FOR TURBINE BLADES GAS TURBINE ENGINES

O.A. Bazyleva¹, E.G. Arginbayeva¹, S.A. Lutskaya¹, N.S. Dmitriev¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. Methods of computer prediction of the main characteristics of a high-temperature intermetallic alloy based on Ni_3Al by its chemical composition are presented. The calculated and experimental values of thermodynamic and strength parameters of the alloy under consideration are presented. Structural changes after high-temperature exposures for 10 and 50 hours are analyzed. The thermal stability and operability of the material at temperatures up to 1200 °C have been experimentally confirmed with a long time and 1250 °C with a short time.

Keywords: foundry alloys, Ni_3Al -based intermetallic alloys, γ' -phase, computer design, alloying balance, heat treatment

For citation: Bazyleva O.A., Arginbayeva E.G., Lutskaya S.A., Dmitriev N.S. Foundry intermetallic alloy based on Ni_3Al compound for turbine blades gas turbine engines. Aviation materials and technologies, 2022, no. 2 (67), paper no. 01. Available at: <http://www.journal.viam.ru>. DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-5-17.

Введение

Создание газотурбинных двигателей (ГТД) пятого и шестого поколений, а также газотурбинных установок для энергетики, судостроения и прочего применения требует наряду с оригинальными конструкторскими и технологическими решениями разработки материалов со значительно более высоким уровнем работоспособности по сравнению с существующим [1–5]. Осуществление этой задачи в значительной степени связано с разработкой высокотемпературных материалов; в случае материалов авиационного назначения – обладающих в том числе низкой плотностью. Такими материалами являются сплавы на основе интерметаллида никеля, которые благодаря высокому содержанию алюминия имеют меньшую плотность, чем жаропрочные сплавы на основе никеля, высокие температуру плавления и жаростойкость до температуры 1200 °С. Поскольку в составе интерметаллидных материалов содержится >80 % (объемн.) упорядоченной γ' -фазы (Ni_3Al), имеющей кристаллическую решетку типа L1_2 , упорядоченная структура в сплавах сохраняется вплоть до температуры плавления и сплавы термически стабильны до 1200–1250 °С [6].

Первоначально при разработке конструкционных литейных жаропрочных сплавов использовали преимущественно эмпирический метод, при котором выбор химического состава, обеспечивающего необходимые эксплуатационные и технологические свойства, является трудоемкой и дорогостоящей задачей. С развитием методов компьютерного моделирования традиционный эмпирический подход заменили на расчетный [7–15], причем не только при выборе составов композиций, но и при разработке технологий литья [16] и термической (термомеханической) обработки [17] материалов. С целью повышения ресурса, весовой отдачи и улучшения экологических показателей перспективных двигателей необходимы высокотемпературные конструкционные сплавы, сохраняющие термическую стабильность структуры в процессе наработки. Одним из классов литейных жаропрочных сплавов, предназначенных для деталей горячего тракта ГТД, являются материалы на основе интерметаллида Ni_3Al , для расчета которых применяются методы сбалансированности химического и фазового составов, позволяющие спрогнозировать вероятность образования нежелательных топологически плотноупакованных (ТПУ) фаз и термостабильность фазового состава в процессе работы.

Основными принципами, которыми руководствуются при разработке интерметаллидных сплавов, являются: создание гетерофазной структуры (γ' -фаза на основе соединения Ni_3Al и γ -фаза на основе Ni) и обеспечение высокой термодинамической и фазовой стабильности такой структуры в процессе высокотемпературной эксплуатации. Для достижения высоких механических свойств необходимо увеличение энергии межатомной связи в γ' -фазе, которое создается легированием тугоплавкими элементами, такими как Mo , W , Ta и Re .

При разработке конструкционных интерметаллидных сплавов (так же как и жаропрочных никелевых сплавов) для повышения прочностных характеристик используют три основных механизма упрочнения: твердорастворное упрочнение γ' -фазы и γ -фазы легированием тугоплавкими элементами; дисперсионное упрочнение γ -твердого раствора дисперсными частицами γ' -фазы и зернограничное упрочнение (для поликристаллических материалов) легированием C , B и редкоземельными металлами. Пластичность конструируемого материала, особенно при растяжении при комнатной температуре, обеспечивают созданием в сплаве ~ (10–15) % (объемн.) вязкой γ -фазы – твердого раствора на основе Ni с неупорядоченной кристаллической границентрированной кубической (ГЦК) решеткой [18]. Фазовую и термодинамическую стабильность оценивали методом New PHASCOMP Md [19, 20] и по методике расчета баланса легирования, приведенной в работе [21].

Материалы и методы

Для разработки экономнолегированного высокотемпературного конструкционного сплава с низкой плотностью исследование интерметаллидных композиций с поликристаллической структурой проводили на основе системы Ni–Al–Cr–W–Mo–Ti–Hf, для чего свели к минимуму суммарное содержание тугоплавких (W, Mo) элементов [22]. Для укрепления границ зерен карбидами в состав вводили углерод. Оценку сбалансированности химического состава проводили на основе расчета параметра фазовой стабильности ΔE по формуле [21]

$$\Delta E = \sum_{i=1}^n E_i C_i - \left(\sum_{i=1}^n A_i C_i + 6,28 \right),$$

где C_i – атомная доля i -го элемента; A_i – атомная масса i -го элемента; E_i – число электронов на s - и p -орбиталях i -го элемента; n – количество элементов, включая основу сплава без учета микродобавок редкоземельных элементов (La, Ce, Y и др.) и примесей.

Величина параметра ΔE определяет вероятность образования избыточных фаз: при $\Delta E < 0$ сплавы проявляют склонность к образованию двойных карбидов или ТПУ-фаз, при $\Delta E > 0$ композиции проявляют склонность к образованию фаз типа Ni_3Ti , Ni_3Nb и эвтектических (перитектических) фаз на основе Ni_3Al . Химический состав вариантов конструируемого сплава считали сбалансированным, если для них выполнялось условие $0,02 \geq \Delta E \geq -0,02$. Сбалансированные по этому условию композиции сплава рассчитывали по методу New PHASCOMP Md [19, 20], суть которого заключается в оценке среднего параметра Md для γ -фазы и сравнении его со значением $(Md)_{\text{крит}}$, которое, в свою очередь, рассчитывают для каждого состава отдельно через среднюю атомную массу легирующих элементов γ -фазы:

$$(Md)_{\gamma} = \sum_{i=1}^n C_i (Md)_i \leq (Md)_{\text{крит}};$$

$$(Md)_{\text{крит}} = 1,44 - 0,009 \bar{A}_{\gamma},$$

где C_i – атомная доля i -го химического элемента в составе γ -фазы; $(Md)_i$ – величина энергетического уровня d -орбиталей i -го химического элемента в составе γ -фазы; \bar{A}_{γ} – средняя атомная масса компонентов γ -фазы.

Для фазово-стабильных композиций сплава рассчитывали физико-химические свойства и структурно-фазовые характеристики по моделям, полученным ранее методом регрессионного анализа [23]. По результатам расчетов выбирали состав сплава, обеспечивающий выполнение заданных условий конструирования:

- объемное содержание γ' -фазы в сплаве при комнатной температуре ≥ 85 % (объемн.);
- плотность $\leq 7,98$ г/см³;
- температура плавления ≥ 1325 °С;
- температура полного растворения γ' -фазы ≥ 1310 °С.

Композицию сплава выбранного состава на основе интерметаллида Ni_3Al выплавляли в вакуумной индукционной печи [24], полученные прутковые (шихтовые) заготовки переплавляли методом точного литья по выплавляемым моделям на установке типа УППФ-У для получения заготовок с поликристаллической структурой.

Структурные исследования проводили методом растровой микроскопии на электронном микроскопе JSM-840 (Япония). Периоды решеток γ' - и γ -фаз и их количество определяли при комнатной температуре дифрактометрическим методом на установке ДРОН-3М с использованием компьютерной программы Outset.

Размерное несоответствие периодов кристаллических решеток γ' - и γ -фаз (Δ) рассчитывали по формуле Вульфа–Брэгга: $\Delta = (a_\gamma - a_{\gamma'})/a_\gamma$, где a_γ – период решетки γ -фазы; $a_{\gamma'}$ – период решетки γ' -фазы [25, 26].

Испытания на длительную прочность проводили в испытательном центре НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ по стандартной методике согласно ГОСТ 10145–81 [27], испытания на кратковременную прочность – по ГОСТ 1497–84 и ГОСТ 9651–84.

Результаты и обсуждение

Для экспериментального исследования выбран состав сплава на основе интерметаллида Ni_3Al системы Ni–Al–Cr–W–Mo–Ti–Hf–C с учетом заданных условий конструирования. Содержание основных химических элементов выбранной композиции приведено в табл. 1.

Таблица 1

Состав* по основным легирующим элементам исследуемого интерметаллидного сплава с поликристаллической структурой

Содержание элементов, % (по массе)							
Ni	Al	Cr	Mo	W	Ti	Hf	C
Основа	8,5	5,5	3,5	3,0	1,5	0,5	0,15

* Защищен патентом РФ № 2304179; опубл. 10.08.2007.

В табл. 2 представлены расчетные характеристики конструируемого сплава на основе интерметаллида Ni_3Al в сравнении с данными, полученными экспериментальным путем. Значение параметра $(Md)_{\gamma_{крит}}$ для исследуемой композиции составило 0,9486, а по условиям метода New PHASCOMP значение параметра $(Md)_\gamma$ должно быть меньше или равно значению $(Md)_{\gamma_{крит}}$. Для рассматриваемого сплава условие выполняется, что свидетельствует об отсутствии у рассматриваемого сплава склонности к образованию ТПУ-фаз.

Таблица 2

Физико-химические свойства сплава на основе интерметаллида Ni_3Al с поликристаллической структурой

Параметр	Значение параметра	
	расчетное	экспериментальное
ΔE	0,004	–
$(Md)_\gamma$	0,9163	–
Период кристаллической решетки γ' -фазы – $a_{\gamma'}$, нм	0,357719	0,3570
Период кристаллической решетки γ -фазы – a_γ , нм	0,357672	0,3577
Мисфит $\Delta = (a_\gamma - a_{\gamma'})/a_\gamma$, %	0,0131	0,21
Объемное содержание γ' -фазы в сплаве при комнатной температуре, %	85,4316	85
Плотность сплава, г/см ³	7,8615	7,938
Температура плавления, °С	1326,32	1358,2
Температура полного растворения γ' -фазы, °С	1320,43	1331,6

В условиях высокотемпературного нагружения микроструктура как в жаропрочных никелевых сплавах, так и в сплавах на основе интерметаллида никеля, претерпевает изменения, образуя так называемую рафт-структуру. Направление образуемой рафт-структуры зависит от разницы параметров γ - и γ' -решеток, соответственно от величины по модулю и знака мисфита [28, 29]. В конструкционных сплавах с положительным

мисфитом под действием растягивающего напряжения γ' -фаза коагулирует в пластины, параллельные оси нагружения, что является предпочтительным для лучшего сопротивления материала ползучести и усталости, т. е. для повышения ресурса работы сплава [30].

Анализ параметров кристаллических решеток γ' - и γ -фаз монокристаллических интерметаллидных сплавов ВКНА-1В и ВКНА-4У (табл. 3) показал близкое соответствие значениям исследуемого поликристаллического сплава на основе интерметаллида Ni_3Al [31]. Сконструированный поликристаллический сплав предназначен для деталей статора перспективных газотурбинных двигателей с температурой длительной эксплуатации до 1200 °С и с кратковременными забросами до 1250 °С. Системы легирования поликристаллического и монокристаллического сплавов марки ВКНА-1В идентичны, поэтому и значения параметров кристаллических решеток и мисфита близки. У сплава ВКНА-4У большее размерное несоответствие между фазами объясняется присутствием кобальта в сплаве, который, как известно [32], занимает позиции в центре граней Ni-подрешетки и, соответственно, увеличивает значение параметра кристаллической решетки γ -фазы.

Таблица 3

Структурно-фазовые параметры интерметаллидных сплавов

Сплав	Период решетки, нм		Мисфит $\Delta = (\gamma - \gamma')/\gamma$, %
	$a_{\gamma'}$	a_{γ}	
Поликристаллический сплав системы Ni-Al-Cr-W-Mo-Ti-Hf-C	0,3570	0,3577	0,21
ВКНА-1В	0,3573	0,3581	0,23
ВКНА-4У	0,3573	0,3585	0,40

Микроструктурными исследованиями интерметаллидной композиции системы легирования Ni-Al-Cr-W-Mo-Ti-Hf-C в литом состоянии (рис. 1) и после высокотемпературных отжигов (рис. 2) подтверждена фазово-структурная стабильность сконструированного сплава. Материал в исходном литом состоянии имеет характерное для интерметаллидного сплава дендритно-ячеистое строение (рис. 1, а), оси дендритов состоят из $(\gamma' + \gamma)$ -фаз, в междендритных областях расположены крупные частицы эвтектического (перитектического) происхождения, на границе дендритов и межсосных областей образуются карбиды типа MeC на основе Ti (рис. 1, б).

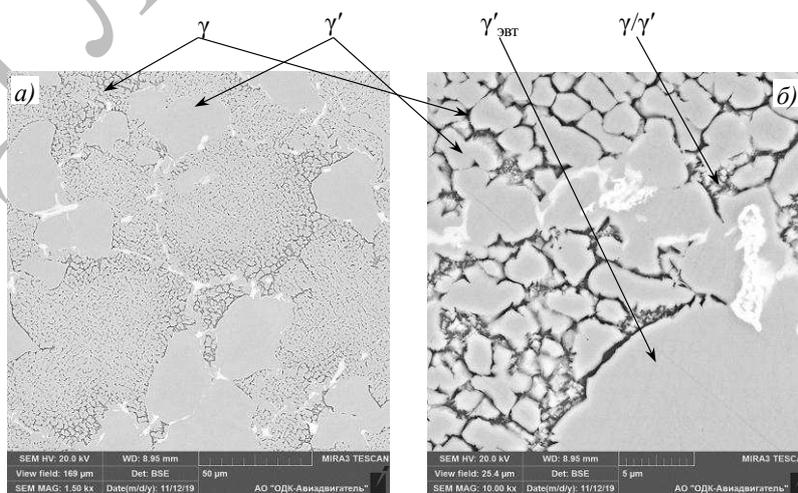


Рис. 1. Микроструктура интерметаллидного сплава системы легирования Ni-Al-Cr-W-Mo-Ti-Hf-C в литом виде: а – дендриты первого порядка, б – междендритная область

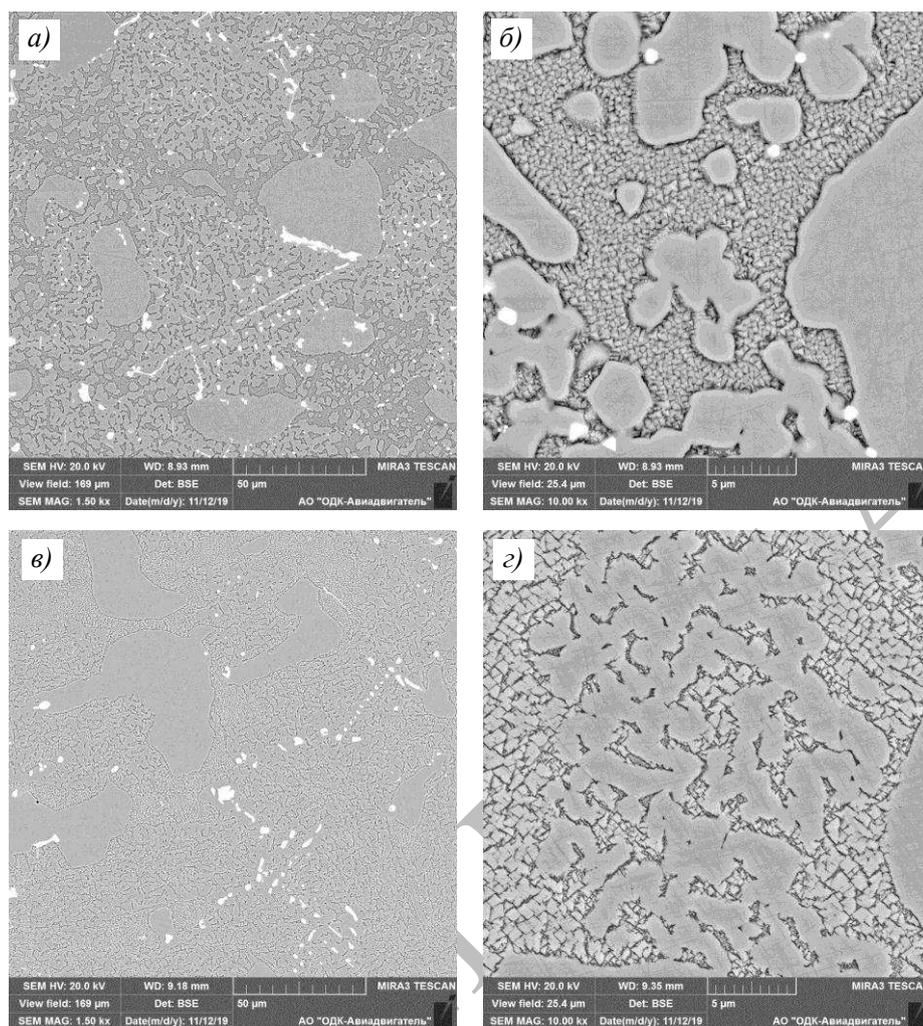


Рис. 2. Микроструктура интерметаллидного сплава системы легирования Ni–Al–Cr–W–Mo–Ti–Hf–C после выдержки при 1250 °C в течение 50 ч: *а* – оси дендритов, *б* – межосное пространство; при 1280 °C в течение 50 ч: *в* – оси дендритов, *з* – междендритная область

Как видно из представленных микроструктур, фазовый состав сконструированного интерметаллидного сплава на основе соединения Ni₃Al после высокотемпературных выдержек остается стабильным, в сплаве отсутствует выделение ТПУ-фаз. Наблюдаются превращения по типу $\gamma + \text{MeC} \rightarrow \gamma' + \text{Me}_6\text{C}$, в прослойках γ -фазы – выделение частиц вторичной γ' -фазы.

По полученным экспериментальным данным построена зависимость объемной доли γ' -фазы от температуры, представленная на рис. 3. Полученная температурная зависимость характерна как для интерметаллидных жаропрочных сплавов, так и для жаропрочных сплавов на никелевой основе.

Механические свойства интерметаллидного сплава с поликристаллической структурой приведены в табл. 4. Наблюдается уменьшение пластичности с увеличением температуры, характерное для всех интерметаллидных сплавов. Температурные зависимости пределов текучести и прочности приведены на рис. 4. Характер кривых зависимостей σ_b и $\sigma_{0.2}$ от температуры объясняется аномальной температурной зависимостью предела текучести, характерной для γ' -фазы [33], и является типичным как для никелевого жаропрочного, так и для интерметаллидного сплава.

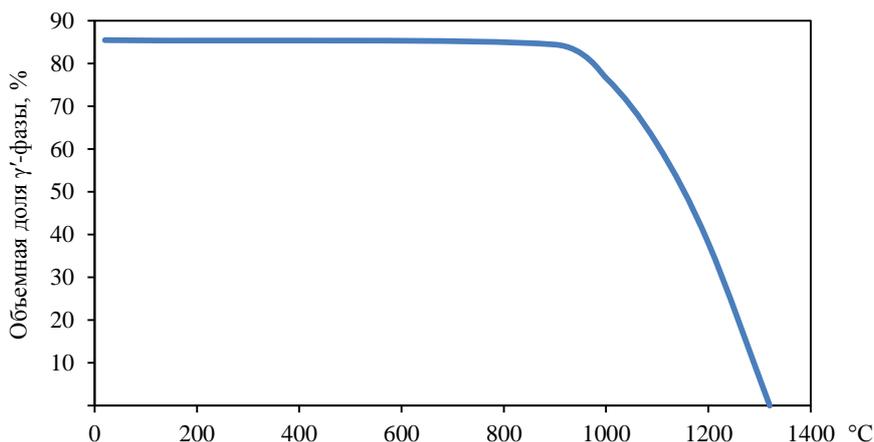


Рис. 3. Температурная зависимость объемной доли γ' -фазы в интерметаллидном сплаве системы легирования Ni–Al–Cr–W–Mo–Ti–Hf–C

Таблица 4

Механические свойства интерметаллидного сплава системы легирования Ni–Al–W–Mo–Ti–Hf–C

Температура испытания, °C	E, ГПа	σ_B	$\sigma_{0,2}$	Относительное удлинение δ , %
		МПа		
20	198	590	360	5,0
1000	125	465	400	4,7
1100	127	345	315	4,2
1150	93	265	255	3,9
1200	94	180	175	2,3
1250	65	100	95	3,7

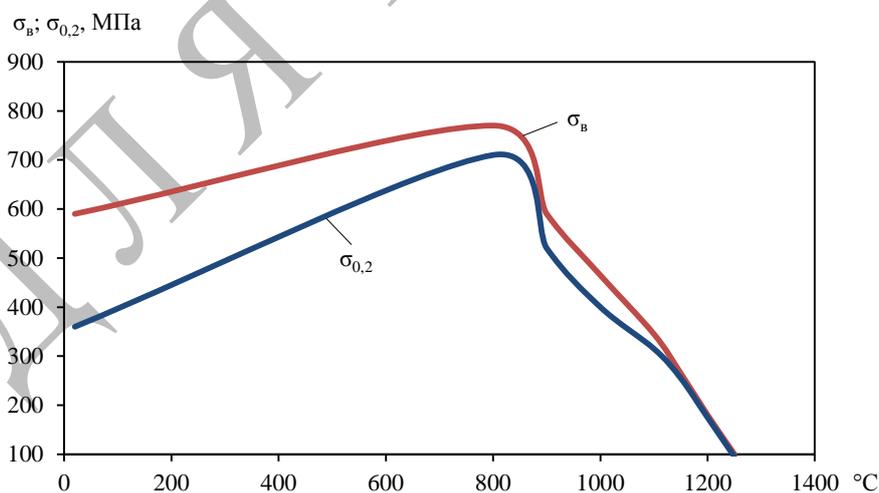


Рис. 4. Температурные зависимости пределов текучести ($\sigma_{0,2}$) и прочности (σ_B) интерметаллидного сплава системы легирования Ni–Al–W–Mo–Ti–Hf–C

Длительная прочность интерметаллидного сплава с поликристаллической структурой представлена в табл. 5 и 6. При температурах 1200 и 1250 °C испытания проводили на меньших базах. Кривые длительной прочности приведены на рис. 5.

Таблица 5

Характеристики длительной прочности интерметаллидного сплава системы легирования Ni–Al–Cr–W–Mo–Ti–Hf–C в интервале температур 900–1150 °С

Температура испытания, °С	σ_{10}	σ_{100}	σ_{500}	σ_{1000}
	МПа			
900	360	220	145	115
1000	145	95	60	50
1100	65	40	25	20
1150	45	30	20	15

Таблица 6

Характеристики длительной прочности интерметаллидного сплава системы легирования Ni–Al–W–Mo–Ti–Hf–C при температурах 1200 и 1250 °С

Температура испытания, °С	σ_1	σ_5	σ_{10}	σ_{100}
	МПа			
1200	–	–	35	20
1250	31	24	20	–

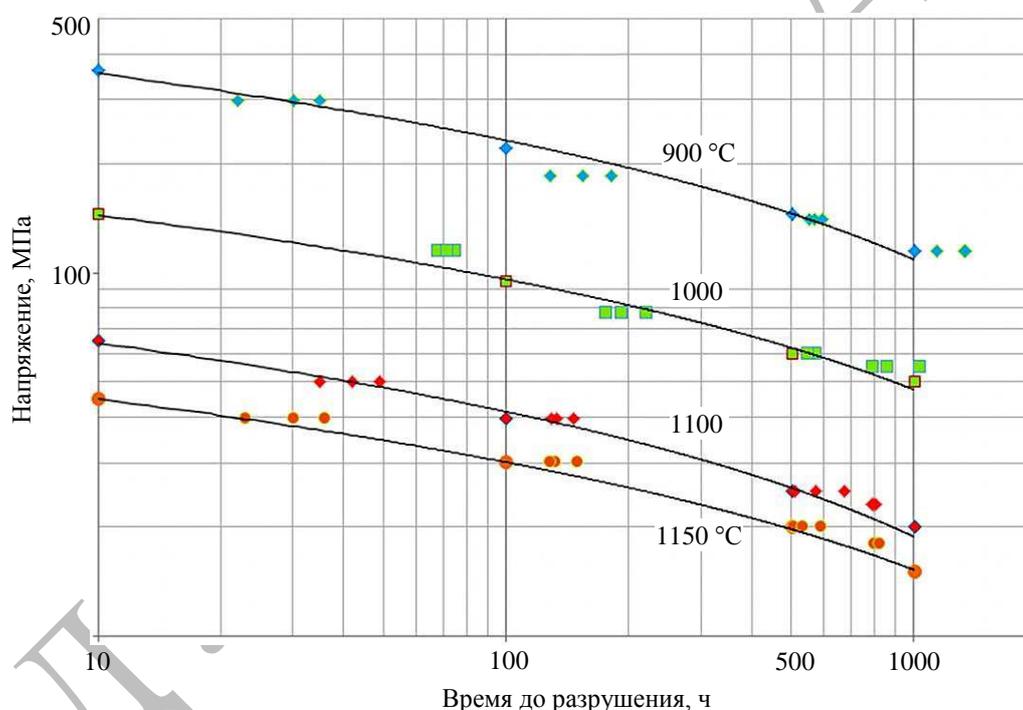


Рис. 5. Кривые длительной прочности интерметаллидного сплава ВКНА-1ВР системы легирования Ni–Al–W–Mo–Ti–Hf–C

Из представленных в табл. 4–6 данных следует, что исследованный сконструированный экономнолегированный интерметаллидный сплав с поликристаллической структурой имеет достаточно высокие характеристики кратковременной и длительной прочности, позволяющие использовать его для изготовления деталей статора, в том числе для лопаток турбин ГТД, длительно работающих в условиях предельно высоких рабочих температур.

По результатам общей квалификации (паспортизации) сплаву присвоена марка ВКНА-1ВР, он прошел опытно-промышленное опробование в условиях АО «ОДК-Авиадвигатель».

Заключения

Проведенные исследования по компьютерному прогнозированию основных характеристик высокотемпературного интерметаллидного сплава на основе Ni_3Al по его химическому составу показывают возможность сокращения количества экспериментов при создании конструкционных материалов.

Представленные расчетные и экспериментальные значения основных термодинамических и прочностных параметров экономнолегированного сплава с поликристаллической структурой на основе интерметаллида Ni_3Al указывают на их хорошую сходимость.

Результаты проведенных исследований подтверждают термическую и фазовую стабильность сплавов на основе интерметаллида Ni_3Al .

Применение новых интерметаллидных сплавов в перспективных ГТД позволит повысить рабочие температуры турбинных лопаток и создать турбинные лопатки с рекордно высокими характеристиками жаропрочности и ресурса.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ 19-03-00852 А «Исследование закономерностей и разработка научных основ управления направленной структурой, стабилизированной микро- и наноразмерными частицами, интерметаллидных сплавов на основе Ni_3Al , предназначенных для работы при температурах до 1250–1300 °С».

Список источников

1. Логунов А.В., Шмотин Ю.Н. Современные жаропрочные никелевые сплавы для дисков газовых турбин (материалы и технологии). М.: Наука и технологии, 2013. 256 с.
2. Каблов Е.Н. «Его величество» материал // Индустрия. 2016. № 5. С. 1–2.
3. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Светлов И.Л. Высокоэффективное охлаждение лопаток горячего тракта ГТД // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 2 (47). С. 3–14. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-3-14.
4. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. № 2 (14). С. 16–21.
5. Каблов Е.Н. ВИАМ: материалы нового поколения для ПД-14 // Крылья Родины. 2019. № 7–8. С. 54–58.
6. Гринберг Б.А., Сюткина В.И. Новые методы упрочнения упорядоченных сплавов. М.: Металлургия, 1985. 174 с.
7. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В. Компьютерный метод конструирования литейных жаропрочных никелевых сплавов // Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С.Т. Кишкина. М.: Наука, 2006. 272 с.
8. Петрушин Н.В., Чабина Е.Б., Назаркин Р.М. Конструирование жаропрочных интерметаллидных сплавов на основе γ' -фазы с высокой температурой плавления. Часть 1 // Материаловедение и термическая обработка металлов. 2012. № 2. С. 32–38.
9. Петрушин Н.В., Чабина Е.Б., Назаркин Р.М. Конструирование жаропрочных интерметаллидных сплавов на основе γ' -фазы с высокой температурой плавления. Часть 2 // Материаловедение и термическая обработка металлов. 2012. № 3. С. 20–23.
10. Петрушин Н.В., Елютин Е.С. Влияние легирования на температуру плавления интерметаллида Ni_3Al // Вопросы материаловедения. 2017. № 1 (89). С. 75–83.
11. Димитриенко Ю.И., Луценко А.Н., Губарева Е.А., Орешко Е.И., Сборщиков С.В., Базылева О.А., Туренко Е.Ю. Интегрированная информационная система для хранения данных по свойствам жаропрочных никелевых сплавов и расчета их механических характеристик // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 1 (46). С. 86–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-1-86-94.

12. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Парфенович П.И. Конструирование литейных жаропрочных никелевых сплавов с поликристаллической структурой // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2018. № 2 (752). С. 47–55.
13. Петрушин Н.В., Висик Е.М., Елютин Е.С. Усовершенствование химического состава и структуры литейного жаропрочного никелевого сплава с малой плотностью. Часть 1 // *Труды ВИАМ*. 2021. № 3 (97). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 09.09.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-3-3-15.
14. Петрушин Н.В., Висик Е.М., Елютин Е.С. Усовершенствование химического состава и структуры литейного жаропрочного никелевого сплава с малой плотностью. Часть 2 // *Труды ВИАМ*. 2021. № 4 (98). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 09.09.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-3-15.
15. Петрушин Н.В., Елютин Е.С. Модель для прогнозирования высокотемпературной долговечности литейных жаропрочных никелевых сплавов // *Труды ВИАМ*. 2021. № 4 (98). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 09.09.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-16-31.
16. Дуюнова В.А., Молодцов С.В., Леонов А.А., Трапезников А.В. Применение методов компьютерного моделирования при изготовлении сложноконтурной отливки // *Труды ВИАМ*. 2019. № 11 (83). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 09.09.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-3-11.
17. Шпагин А.С., Кучеряев В.В., Бубнов М.В. Компьютерное моделирование процессов термомеханической обработки жаропрочных никелевых сплавов ВЖ175 и ЭП742 // *Труды ВИАМ*. 2019. № 8 (80). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 09.09.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-8-27-35.
18. Бунтушкин В.П., Каблов Е.Н., Базылева О.А., Морозова Г.И. Сплавы на основе алюминидов никеля // *Материаловедение и термическая обработка металлов*. 1999. № 1. С. 32–36.
19. Yukawa N., Morinaga M., Ezaki H., Murata Y. Alloy design of superalloys by the d-electrons concept // *High Temperature Alloys for Gas Turbines and Other Applications: Proc. of Conf.*, (Liege, 6–9 October 1986). Dordrecht: C.R.M., 1986. P. 935–944.
20. Morinaga M., Murata Y., Yukawa H. Recent progress in molecular orbital approach to alloy design // *Materials Science Forum*. 2004. Vol. 449–452. P. 37–42.
21. Морозова Г.И. Компенсация дисбаланса легирования жаропрочных никелевых сплавов // *Материаловедение и термическая обработка металлов*. 2012. № 12. С. 52–58.
22. Каблов Е.Н., Бунтушкин В.П., Морозова Г.И., Базылева О.А. Основные принципы легирования интерметаллида Ni_3Al при создании высокотемпературных сплавов // *Материаловедение*. 1998. № 7. С. 13–15.
23. Ножницкий Ю.А., Голубовский Е.Р. Обеспечение прочностной надежности монокристаллических рабочих лопаток высокотемпературных турбин перспективных ГТД // *Научные идеи С.Т. Кишкина и современное материаловедение: тр. Междунар. науч.-техн. конф.* М.: ВИАМ, 2006. С. 65–71.
24. Сидоров В.В., Каблов Д.Е., Чабина Е.Б., Оспенникова О.Г., Симонов В.Н., Пучков Ю.А. Влияние примесей и микролегирования на структуру и эксплуатационные свойства монокристаллов жаропрочных никелевых сплавов: учеб. пособие. М.: ВИАМ, 2020. 336 с.
25. Назаркин Р.М. Специфика определения несоответствия параметров решёток фаз (мисфита) во фрагментированных монокристаллах жаропрочных никелевых сплавов // *Физико-химия и технология неорганических материалов: сб. материалов VIII Рос. ежегод. конф. молодых науч. сотрудников и аспирантов*. М., 2011. С. 197–199.
26. Базылева О.А., Аргинбаева Э.Г., Назаркин Р.М., Нефедов Д.Г. Структурно-фазовые параметры интерметаллидных никелевых сплавов // *Металлургия машиностроения*. 2015. № 3. С. 17–19.
27. Луценко А.Н., Славин А.В., Ерасов В.С., Хвацкий К.К. Прочностные испытания и исследования авиационных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 5. С. 527–546. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-527-546.

28. Harada H., Ohno K., Yamagata T., Yokokawa T., Yamazaki M. Phase calculation and its use in alloy design program for nickel-base superalloys // Proc. of the 6th Int. Symp. «Superalloys 1988». Champion, PA. The Minerals, Metals & Materials Society. 1988. P. 733–742.
29. Епишин А.И., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Нольце Г. Модель для прогнозирования температурной зависимости γ/γ' -мисфита в жаропрочных никелевых сплавах // *Материаловедение*. 2021. № 3. С. 9–18.
30. Тренингов И.А., Петрушин Н.В., Епишин А.И., Светлов И.Л., Нольце Г. Экспериментальное определение температурной зависимости структурно-фазовых параметров никелевого жаропрочного сплава // *Материаловедение*. 2021. № 7. С. 3–12.
31. Базылева О.А., Аргинбаева Э.Г., Унчикова М.В., Костенко Ю.В. Влияние высокотемпературного отжига на структуру и свойства сплавов на основе интерметаллида Ni_3Al // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер.: Машиностроение*. 2016. № 1. С. 112–122. DOI: 10.18698/0236-3941-2016-1-112-122.
32. Enomoto M., Harada. Analysis of γ/γ' Equilibrium in Ni–Al–X Alloys by the Cluster Variation Method with the Lennard-Jones Potential // *Metallurgical Transactions*. 1989. Vol. 20A. No. 4. P. 649–664.
33. Шалин Р.Е., Светлов И.Л., Качанов Е.Б., Толораия В.Н., Гавридин О.С. Монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов. М.: Машиностроение, 1997. 336 с.

References

1. Logunov A.V., Shmotin Yu.N. Modern heat-resistant nickel alloys for disks of gas turbines (materials and technologies). Moscow: Nauka i tekhnologii, 2013, 256 p.
2. Kablov E.N. "His Majesty" Material. *Industriya*, 2016, no. 5, pp. 1–2.
3. Kablov E.N., Ospennikova O.G., Svetlov I.L. Highly efficient cooling of GTE hot section blades. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2017, no. 2 (47), pp. 3–14, DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-3-14.
4. Kablov E.N. The materials of the new generation are the basis of innovation, technological leadership and national security of Russia. *Intellect i tekhnologii*, 2016, no. 2 (14), pp. 16–21.
5. Kablov E.N. VIAM: New generation materials for PD-14. *Krylya Rodiny*, 2019, no. 7–8, pp. 54–58.
6. Greenberg B.A., Syutkina V.I. New methods for strengthening ordered alloys. Moscow: Metallurgiya, 1985, 174 p.
7. Kablov E.N., Petrushin N.V. Computer method for constructing foundry heat-resistant nickel alloys. *Foundry heat-resistant alloys. The effect of S.T. Kishkin*. Moscow: Nauka, 2006, 272 p.
8. Petrushin N.V., Cabina E.B., Nazarkin R.M. The design of heat-resistant intermetal alloys based on γ' -phase with a high melting point. Part 1. *Materialovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 2012, no. 2, pp. 32–38.
9. Petrushin N.V., Cabina E.B., Nazarkin R.M. The design of heat-resistant intermetal alloys based on γ' -phase with a high melting point. Part 2. *Materialovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 2012, no. 3, pp. 20–23.
10. Petrushin N.V., Elyutin E.S. The impact of alloying on the melting temperature of the intermetallic Ni_3Al . *Voprosy materialovedeniya*, 2017, no. 1 (89), pp. 75–83.
11. Dimitrienko Yu.I., Lucenko A.N., Gubareva E.A., Oreshko E.I., Sborshnikov S.V., Bazyleva O.A., Turenko E.Yu. The data storage integrated information system on properties of heat-resistant nickel alloys and calculation of their mechanical characteristics. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2017, no. 1 (46), pp. 86–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-1-86-94.
12. Kablov E.N., Petrushin N.V., Parfenovich P.I. The design of casting heat-resistant nickel alloys with a polycrystalline structure. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 2018, no. 2 (752), pp. 47–55.
13. Petrushin N.V., Visik E.M., Elyutin E.S. Improvement of the chemical composition and structure of castable nickel-base superalloy with low density. Part 1. *Trudy VIAM*, 2021, no. 3 (97), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 9, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-3-3-15.

14. Petrushin N.V., Visik E.M., Elyutin E.S. Improvement of the chemical composition and structure of castable nickel-base superalloy with low density. Part 2. Trudy VIAM, 2021, no. 4 (98), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 9, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-3-15.
15. Petrushin N.V., Elyutin E.S. Model for prediction of high temperature durability of castable nickel-base superalloys. Trudy VIAM, 2021, no. 4 (98), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 9, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-16-31.
16. Duyunova V.A., Molodtsov S.V., Leonov A.A., Trapeznikov A.V. Application of computer modeling methods in the manufacture of complex-contoured shaped casting. Trudy VIAM, 2019, no. 11 (83), paper no. 1. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 9, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-3-11.
17. Shpagin A.S., Kucheryaev V.V., Bubnov M.V. Computer simulation of thermomechanical processing of heat-resistant nickel alloys VZh175 and EP742. Trudy VIAM, 2019, no. 8 (80), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 9, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-8-27-35.
18. Buntushkin V.P., Kablov E.N., Bazyleva O.A., Morozova G.I. Aluminides of nickel aluminides. Materialovedenie i termicheskaya obrabotka metallov, 1999, no. 1, pp. 32–36.
19. Yukawa N., Morinaga M., Ezaki H., Murata Y. Alloy Design of Superalloys by the D-Electrons Concept. High Temperature Alloys for Gas Turbines: proc. of conf. Dordrecht: C.R.M., 1986, pp. 935–944.
20. Morinaga M., Murata Y., Yukawa H. Recent Progress in Molecular Orbital Approach to Alloy Design. Materials Science Forum, 2004, vol. 449–452, pp. 37–42.
21. Morozova G.I. Compensation for the imbalance of the focus of heat-resistant nickel alloys. Materialovedenie i termicheskaya obrabotka metallov, 2012, no. 12, pp. 52–58.
22. Kablov E.N., Buntushkin V.P., Morozova G.I., Bazyleva O.A. The basic principles of doping intermetallide Ni3Al when creating high-temperature alloys. Materialovedenie, 1998, no. 7, pp. 13–15.
23. Nozhnitsky Yu.A., Golubovsky E.R. Ensuring the strength reliability of monocrystalline working blades of high-temperature turbines of promising gas turbines. Scientific ideas S.T. Kishkin and modern materials science: Intern. scientific-techn. conf. Moscow: VIAM, 2006, pp. 65–71.
24. Sidorov V.V., Kablov D.E., Cabina E.B., Ospennikova O.G., Simonov V.N., Puchkov Yu.A. The influence of impurities and microlegality on the structure and operational properties of monocrystals of heat-resistant nickel alloys: textbook. Moscow: VIAM, 2020, 336 p.
25. Nazarkin R.M. The specifics of determining the inconsistency of the parameters of phase grilles (Misfit) in fragmented monocrystals of heat-resistant nickel alloys. Physico-chemistry and technology of inorganic materials: materials of VIII Conf. young scientific employees and graduate students. Moscow, 2011, pp. 197–199.
26. Bazyleva O.A., Arginbaeva E.G., Nazarkin R.M., Nefedov D.G. Structural and phase parameters of intermetallic nickel alloys. Metallurgiya mashinostroyeniya, 2015, no. 3, pp. 17–19.
27. Lutsenko A.N., Slavin A.V., Erasov V.S., Khvackij K.K. Strength tests and researches of aviation materials. Aviacionnye materialy i tehnologii, 2017, no. 5, pp. 527–546. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-5-527-546.
28. Harada H., Ohno K., Yamagata T., Yokokawa T., Yamazaki M. Phase Calculation and Its Use in the Alloy Design Program for Nickel-Base Superalloys. Proc. of the 6th Int. Symp. "Superalloys 1988". Champion, PA. The Minerals, Metals & Materials Society. 1988, pp. 733–742.
29. Epishin A.I., Petrushin N.V., Svetlov I.L., Nolce G. Model for predicting the temperature dependence γ/γ' mismatch in heat-resistant nickel alloys. Materialovedenie, 2021, no. 3, pp. 9–18.
30. Training I.A., Petrushin N.V., Epishin A.I., Svetlov I.L., Noltsa G. Experimental determination of the temperature dependence of the structural-phase parameters of nickel-resistant alloy. Materialovedenie, 2021, no. 7, pp. 3–12.

31. Bazyleva O.A., Arginbaeva E.G., Unchikova M.V., Kostenko Yu.V. The influence of high-temperature annealing on the structure and properties of alloys based on intermetallide Ni₃Al. Vestnik MGTU im. N.E. Bauman. Ser.: Engineering, 2016, no. 1, pp. 112–122. DOI: 10.18698/0236-3941-2016-1-112-122.
32. Enomoto M., Harada. Analysis of γ/γ' Equilibrium in Ni–Al–X alloys by the cluster variation method with the Lennard-Jones potential. Metallurgical Transactions, 1989, vol. 20A, no. 4, pp. 649–664.
33. Shalin R.E., Svetlov I.L., Kachanov E.B., Toloraia V.N., Gavrilin O.S. Monocrystals of nickel heat -resistant alloys. Moscow: Mashinostroyeniye, 1997, 336 p.

Информация об авторах

Базылева Ольга Анатольевна, заместитель начальника лаборатории по науке, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Аргинбаева Эльвира Гайсаевна, начальник сектора, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Луцкая София Алексеевна, инженер 2 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Дмитриев Никита Сергеевич, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Olga A. Bazyleva, Deputy Head of Laboratory of Science, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Elvira G. Arginbayeva, Head of Sector, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Sofia A. Lutskaya, Second Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Nikita S. Dmitriev, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 08.10.2021; одобрена и принята к публикации после рецензирования 30.11.2021.
The article was submitted 08.10.2021; approved and accepted for publication after reviewing 30.11.2021.

Научная статья

УДК 621.791

DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-18-29

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПАЙКИ ДЕТАЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ АДДИТИВНЫМИ ТЕХНОЛОГИЯМИ, ИЗ МЕТАЛЛОПОРОШКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА

С.В. Неруш¹, А.В. Свиридов¹, А.Н. Афанасьев-Ходыкин¹, И.А. Галушка¹, С.А. Тарасов¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Представлены результаты работы по исследованию возможности получения паяных соединений кобальтовых сплавов, полученных методом селективного лазерного сплавления с использованием серийных никелевых жаропрочных припоев. Исследованы химический состав фаз в ходе пайки и влияние гомогенизирующей термической обработки на распределение элементов в зонах паяного шва и диффузионной зоне основного материала. На основе проведенных исследований выбран серийный припой и определены оптимальные режимы пайки и термической обработки, обеспечивающие прочность паяного соединения на уровне 0,75–1,0 от уровня основного материала.

Ключевые слова: пайка, высокотемпературная пайка, никелевые жаропрочные припои, кобальтовый сплав, аддитивное производство

Для цитирования: Неруш С.В., Свиридов А.В., Афанасьев-Ходыкин А.Н., Галушка И.А., Тарасов С.А. Разработка технологии пайки деталей, полученных аддитивными технологиями, из металлопорошковой композиции на основе кобальта // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 2 (67). Ст. 02. URL: <http://www.journal.viam.ru>. DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-18-29.

Scientific article

DEVELOPMENT OF BRAZING TECHNOLOGY FOR PARTS OBTAINED BY ADDITIVE TECHNOLOGIES FROM COBALT BASED METAL POWDER COMPOSITION

S.V. Nerush¹, A.V. Sviridov¹, A.N. Afansiev-Khodykin¹, I.A. Galushka¹, S.A. Tarasov¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. The paper presents the results of the study of the possibility of obtaining brazed joints of cobalt alloys obtained by the method of selective laser alloying using serial nickel heat-resistant solders. The chemical composition of phases in the course of brazing and the effect of homogenizing heat treatment on the distribution of elements in the zones of the brazed joint and the diffusion zone of the base material have been investigated. Based on the studies carried out, serial brazing alloy was selected and the optimal parameters of brazing temperature and heat treatment were determined, which ensure the strength of the brazed joint at the level of 0.75–1.0 of the level of the base material.

Keywords: brazing, high-temperature brazing, nickel heat-resistant brazing alloys, cobalt alloy, additive manufacturing

For citation: Nerush S.V., Sviridov A.V., Afansiev-Khodykin A.N., Galushka I.A., Tarasov S.A. Development of brazing technology for parts obtained by additive technologies from cobalt based metal powder composition. Aviation materials and technologies, 2022, no. 2 (67), paper no. 02. Available at: <http://www.journal.viam.ru>. DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-18-29.

Введение

Аддитивные технологии в настоящее время являются одним из основных направлений развития промышленности Российской Федерации [1–4]. Благодаря технологическим особенностям этого метода возможно создание изделий со сложными поверхностями и внутренними пустотами, создание которых невозможно традиционными методами механической обработки [5–10].

Международная компания Deloitte [11] определила ряд проблем, мешающих массовому внедрению этого метода в технологические процессы. Среди них можно выделить: малую номенклатуру металлических порошковых материалов и ограничение в размерах получаемых изделий.

При выборе технологичного порошкового материала, позволяющего получать детали сложной формы без дефектов растрескивания, следует отметить сплавы на кобальтовой основе. Сплавы на основе кобальта используются с середины XX в. в производстве различных изделий, таких как лопатки или камеры сгорания газовых турбин и авиационных двигателей. Повышение прочности при высоких температурах достигается путем твердорастворного и карбидного упрочнения. Значительные добавки хрома (>20 % (по массе)) обеспечивают хорошую стойкость к окислению и сопротивление горячей коррозии. При этом сплавы данной системы легирования, при оптимальном соотношении легирующих элементов, не склонны к образованию горячих трещин [12].

Создание готовых изделий ограничено размером платформы, на которой происходит послойное построение изделий. Решение этой проблемы позволит создавать большие и нестандартные изделия, что является актуальным для производства крупногабаритных изделий авиационной техники. Одно из таких направлений – изготовление моноколес турбин для малоразмерных газотурбинных двигателей.

Среди методов получения неразъемных соединений, не нарушающих геометрическую форму изделия, можно выделить метод высокотемпературной пайки. Сплавы на основе кобальта до настоящего времени не нашли широкого применения в России. Поэтому работ по разработке серийных составов припоев для пайки кобальтовых сплавов ранее не проводилось. Кобальт по своим характеристикам является элементом, близким к никелю, и металлургически с ним совместим. В связи с этим в данной работе для пайки кобальтового сплава опробованы серийные припои, применяемые для никелевых жаропрочных сплавов. Для получения неразъемных соединений никелевых жаропрочных сплавов методом пайки в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ (далее – ВИАМ) разработана целая серия припоев, основные характеристики которых представлены в табл. 1 [13]. Все припой освоены в серийном производстве и изготавливаются в виде порошков и лент на органическом связующем [13, 14].

Таблица 1

Характеристики припоев на основе никеля

Припой	Система легирования	Температура пайки, °С	Рабочая температура соединения, °С
ВПр11-40Н	Ni–Cr–C–Si–B–Fe–Al	1080–1120	800
ВПр24	Ni–Cr–Al–Ti–Mo–W–Nb–Si–Co–B	1200–1220	1050
ВПр27	Ni–Cr–Al–Mo–W–Nb–Co–B–C–Si	1120–1150	1000
ВПр36	Ni–Cr–Al–Mo–W–Nb–Si–Co–B–C	1240–1270	1100
ВПр37	Ni–Cr–Al–Ti–W–Mo	1280–1310	1200
ВПр42	Ni–Cr–Al–Mo–W–Nb–Co–B–Ti	1130–1150	1000
ВПр44	Ni–Cr–Al–Mo–W–Si–Co–B–C	1270–1290	1150
ВПр50	Ni–Cr–Mo–Nb–Si–Co–B	1120–1160	1000

Цель данной работы – исследование возможности получения паяных соединений кобальтовых сплавов с использованием серийных никелевых жаропрочных припоев. Работа выполнена с использованием оборудования Центра климатических испытаний ВИАМ.

Работа выполнена в рамках реализации комплексных научных проблем 10.4. «Технологии получения би- и полиметаллических естественноармированных металлических материалов методом прямого лазерного синтеза из металлических порошков» и 10.9. «Припои и технологии высокотемпературной диффузионной пайки с компьютерным управлением технологическими параметрами для формирования оптимальной структуры паяного соединения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [15].

Материалы и методы

В качестве основного материала для исследования неразъемных соединений, выполненных методом высокотемпературной пайки, выбран жаропрочный сплав на основе кобальта (Co, Cr и Ni) с рабочей температурой 1100 °С. Кроме того, в составе сплава содержится углерод, образующий основную упрочняющую фазу, а также карбидообразующие элементы – W, Ti и Ta.

Исследуемые образцы из сплава на основе кобальта изготовлены из металлопорошковой композиции фракции 10–63 мкм методом селективного лазерного сплавления (СЛС) на установке ConceptLaser M2 Cusing (Германия). Синтезированный материал подвергали газостатической обработке (ГИП) на газостате «Квинтус-16» фирмы ASEA (Швеция) [10].

Выбор припоя проводили исходя из технологических условий изготовления и условий эксплуатации изделий. В процессе изготовления изделия из сплава на кобальтовой основе подвергали термической обработке при температуре 1160 °С, в процессе работы температура готовых изделий достигает 1000 °С. Исходя из вышеприведенных температурных условий, для опробования выбраны припои ВПр27, ВПр42 и ВПр50.

При выборе оптимального припоя и технологии пайки исследовали микроструктуру и прочность паяных соединений, а также проводили оценку жаростойкости паяных соединений. Исследование микроструктуры паяных соединений проводили на металлографическом оптическом микроскопе Olympus GX51 и электронном растровом микроскопе. Для исследования микроструктуры и оценки жаростойкости использовали шлифованные пластинки размером 15×30×4 мм из сплава на основе кобальта, полученные методом СЛС. Пластинки попарно спаивали внахлест. После пайки и термической обработки образцы разрезали вдоль и исследовали микроструктуру.

Определение прочности паяных соединений проводили на образцах типа Н03-025, выращенных из заготовок сплава на основе кобальта методом СЛС. Полученные образцы разрезали посередине методом электроэрозионной резки с последующей шлифовкой соединительных торцов и пайкой встык. После чего из заготовок вытачивали образцы типа Н03-025 с рабочей частью диаметром 5 мм. Увеличенный диаметр рабочей части заготовок необходим для обеспечения соосности соединяемых половинок и исключения из рабочей части образцов краевых дефектов. Образцы испытывали на длительную и кратковременную прочность при температурах 20–1100 °С.

Результаты и обсуждение

Для оценки возможности применения припоев на основе никеля исследованы микроструктуры паяных соединений сплава на основе кобальта. Характерные микроструктуры паяных соединений сплава, выполненных различными припоями на основе никеля, представлены на рис. 1–3.

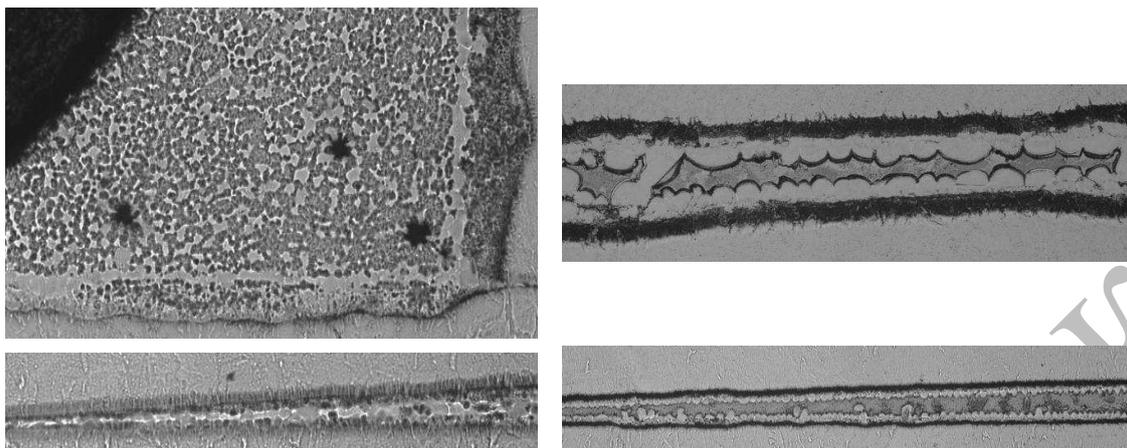


Рис. 1. Микроструктура паяного соединения сплава, выполненного припоем ВПр27

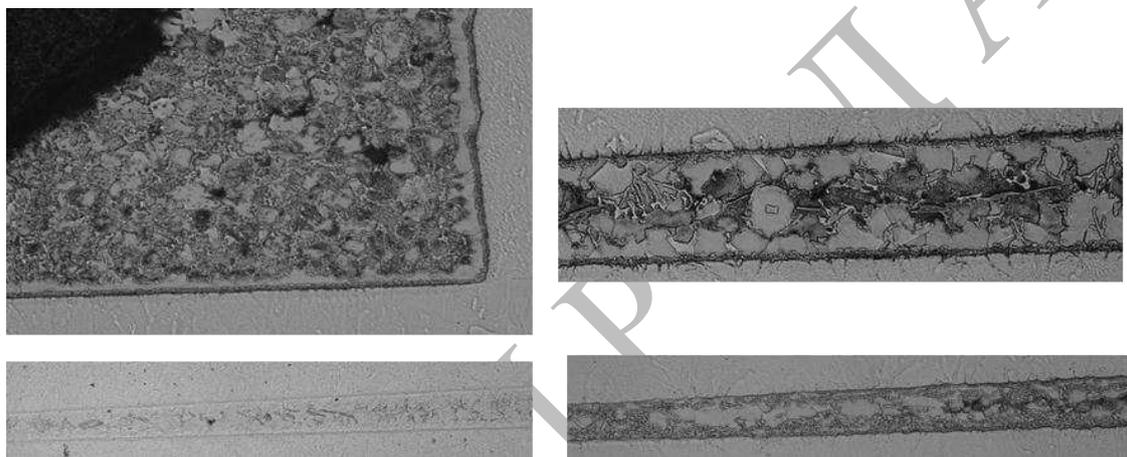


Рис. 2. Микроструктура паяного соединения сплава, выполненного припоем ВПр42

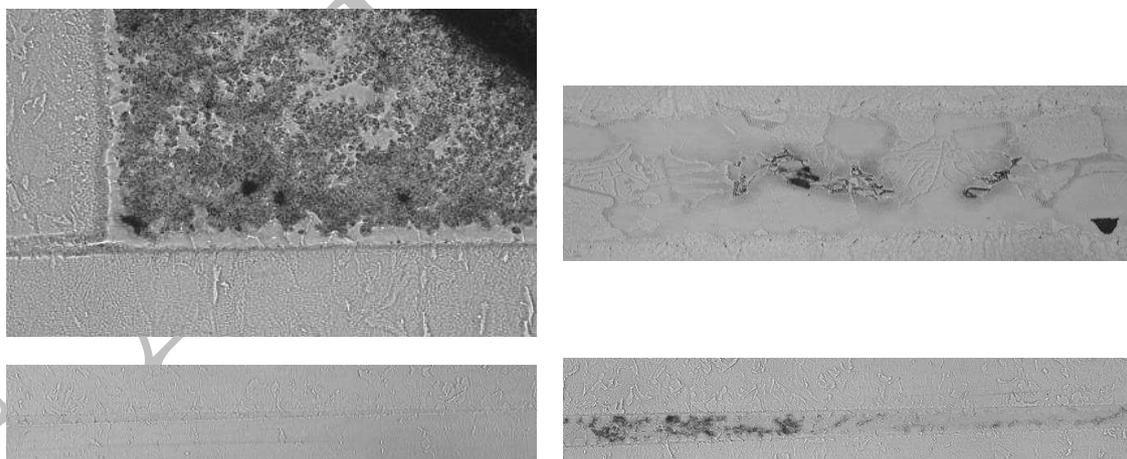


Рис. 3. Микроструктура паяного соединения сплава, выполненного припоем ВПр50

Как видно из приведенных фотографий микроструктур, припой ВПр27 формирует на сплаве значительную диффузионную зону (до 70 мкм), которая образуется в результате проникновения бора из припоя в основной материал, где, по-видимому, формируются сложные бориды вольфрама. В процессе пайки на поверхностях основного материала формируется плотная прослойка зерен твердого раствора, разделенная по середине паяного шва эвтектической прослойкой. Необходимо отметить, что припой

ВПр27 оказывает существенное эрозионное воздействие на сплав, достигающее в глубину 60 мкм в галтельной части паяного шва. В результате чего паяный шов обогащается компонентами сплава, такими как кобальт, хром и вольфрам, что может положительно повлиять на жаростойкость и прочность паяного соединения. Применение гомогенизирующей термической обработки паяного соединения может значительно повысить прочность паяного шва за счет растворения эвтектических составляющих в середине паяного шва.

Припой ВПр42 и ВПр50 в отличие от припоя ВПр27 практически не формируют диффузионную зону (<30 мкм) и не оказывают существенного эрозионного воздействия. Поэтому границы паяного шва с основным материалом могут обладать невысокой прочностью. Величина прослойки зерен твердого раствора на соединительных поверхностях также небольшая и во многих местах перерезается эвтектическими включениями, что свидетельствует о невысокой склонности данных припоев к диффузионному отверждению на сплаве. Поэтому гомогенизирующая термическая обработка не позволит значительно повысить прочность паяного шва.

Из-за значительной разницы в системах легирования в результате диффузионного обмена легирующими элементами, при пайке припоями на основе никеля сплава на основе кобальта жаростойкость паяного шва и околошовных зон может значительно меняться. Поэтому проведено исследование химического состава фаз паяного шва после гомогенизирующей термической обработки паяных соединений в течение 2 ч. Исследования проводили методом микрорентгеноспектрального анализа на растровом электронном микроскопе. Результаты исследований представлены на рис. 4–6 и в табл. 2.

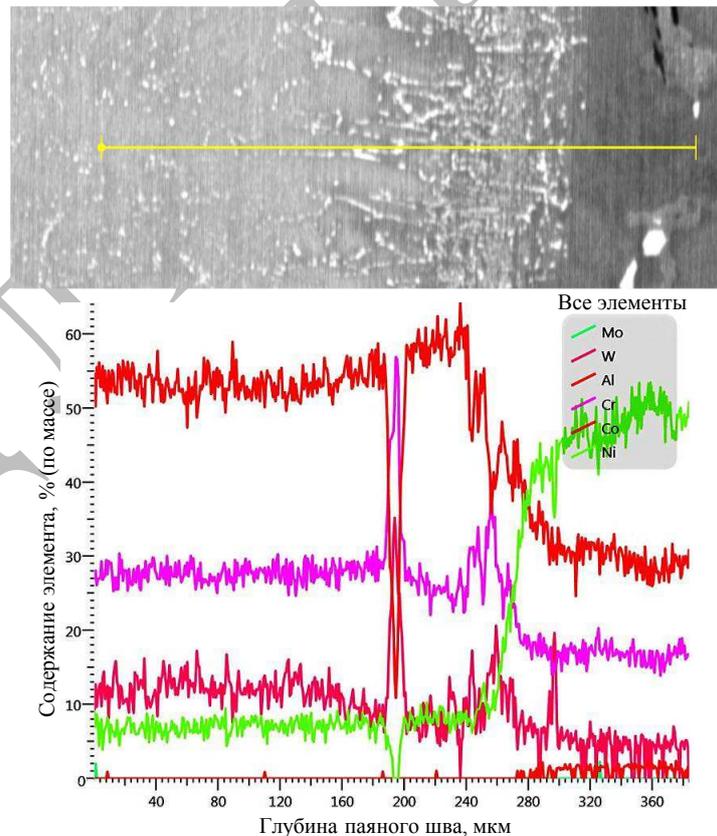


Рис. 4. Распределение легирующих элементов в паяном шве сплава, выполненном припоем ВПр27

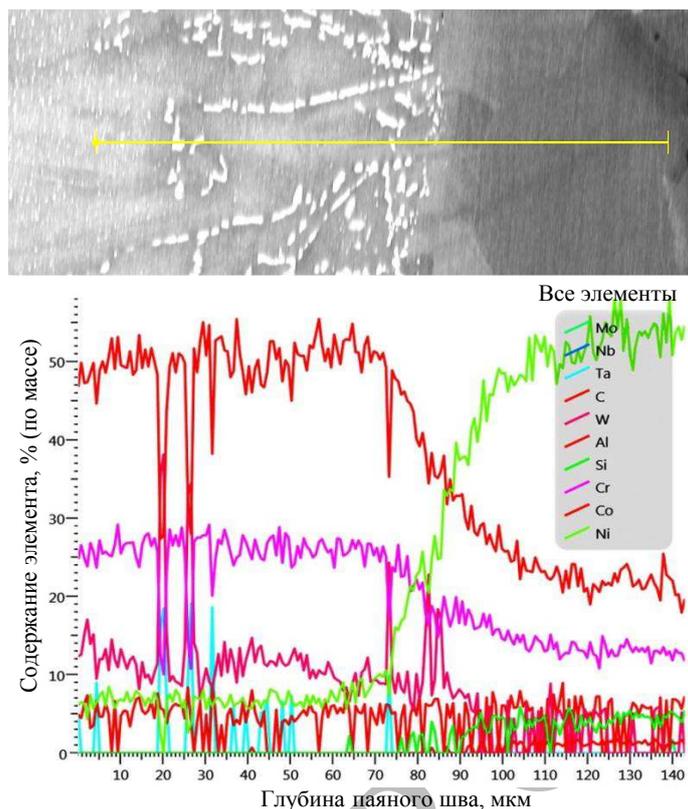


Рис. 5. Распределение легирующих элементов в паяном шве сплава, выполненном припоем ВПр42

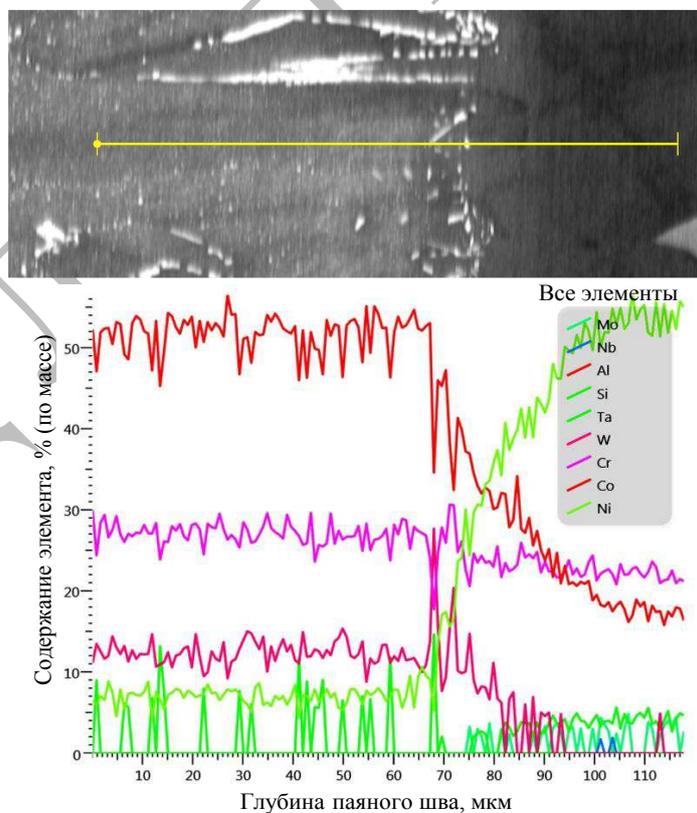


Рис. 6. Распределение легирующих элементов в паяном шве сплава, выполненном припоем ВПр50

**Химический состав фаз паяных соединений сплава
на основе кобальта, выполненных припоями на основе никеля**

Вид микроструктуры	Содержание элемента, % (по массе)									
	Co	Ni	Cr	W	Ta	Mo	Al	Nb	B*	Si
Припой ВПр27										
Зерна твердого раствора	28,1	44,1	17,8	8,4	–	–	1,5	–	–	–
Выделения по границам зерен	20,0	12,6	10,5	42,1	7,4	2,1	–	5,3	+	–
Припой ВПр42										
Зерна твердого раствора	21,7	54,3	13,8	84,9	–	–	1,3	–	–	3,9
Выделения по границам зерен 1	12,5	46,5	4,5	5,7	5,7	3,4	–	11,4	–	11,4
Выделения по границам зерен 2	9,6	8,7	48,1	28,8	–	4,8	–	–	+	–
Припой ВПр50										
Зерна твердого раствора	16,8	54,5	21,8	–	–	3,0	–	–	–	4,0
Выделения по границам зерен 1	8,9	46,7	3,3	1,1	6,7	7,8	–	14,4	–	11,1
Выделения по границам зерен 2	16,5	57,1	19,8	–	–	1,1	–	–	+	5,5

* Ввиду малой чувствительности метода содержание бора в фазах количественно не определялось.

Как видно из приведенных данных, в результате гомогенизирующей термической обработки происходит взаимообмен никеля и кобальта между основным материалом и паяным швом. Хром из сплава диффундирует в паяный шов, причем наиболее активно – в шов, выполненный припоем ВПр27 (из-за высокой эрозионной активности этого припоя), а наименее активно – в шов, выполненный припоем ВПр50 (из-за наименьшей разницы в содержании хрома в припое и основном материале). Бор активно диффундирует в сплав на основе кобальта, формируя в основном материале сложные карбобориды преимущественно по границам зерен. В результате чего в паяном шве остается минимальное количество боридов и почти полностью отсутствует боридная эвтектика. Кремний в отличие от бора практически полностью остается в паяном шве, образуя сложные эвтектические структуры системы (Ni, W, Ta, Mo)–(Nb, Si). Содержание вольфрама в паяном шве, несмотря на существенную разницу в содержании (12 % – для припоя ВПр50), существенно не меняется. Таким образом, в результате термической обработки паяный шов, выполненный припоем ВПр27, должен существенно упрочняться за счет диффузии бора в отличие от паяных соединений, выполненных припоями ВПр42 и ВПр50, в которых основной депрессант (кремний) практически не диффундирует в основной материал. В процессе гомогенизирующей термической обработки жаростойкость паяного шва, выполненного припоем ВПр27, также должна увеличиваться за счет существенного обогащения хромом.

Для проверки работоспособности паяных соединений в условиях окислительной атмосферы проведена оценка жаростойкости паяных соединений сплава на основе кобальта, выполненных различными припоями. Детали из сплава на основе кобальта должны длительно работать при температурах до 1000 °С и обеспечивать сохранение работоспособности при забросах температуры до 1100 °С. Поэтому оценку жаростойкости проводили на паяных соединениях сплава на основе кобальта при температурах 1000 (в течение 100 ч) и 1100 °С (в течение 2 ч). Микроструктура паяных соединений после испытаний представлена на рис. 7–9.

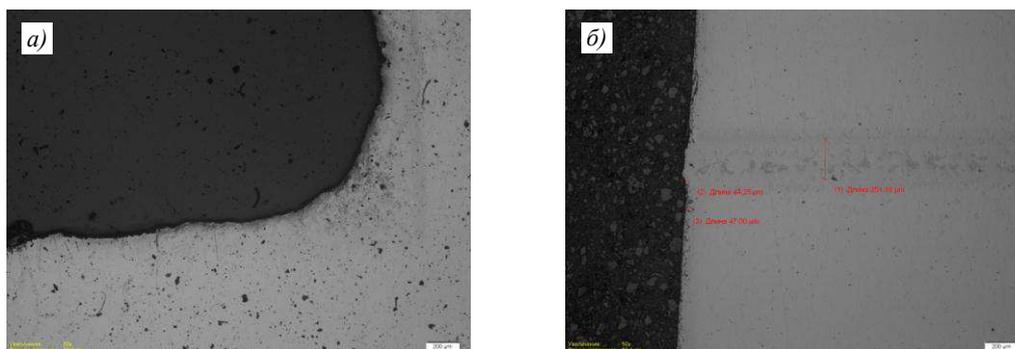


Рис. 7. Микроструктура паяных соединений сплава, выполненных припоем ВПр27, после испытаний на жаростойкость при температурах 1000 °С в течение 100 ч (а) и 1100 °С в течение 2 ч (б)

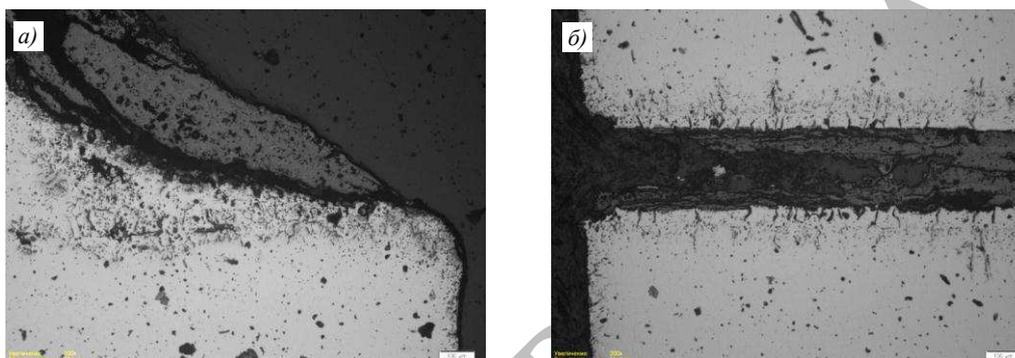


Рис. 8. Микроструктура паяных соединений сплава, выполненных припоем ВПр42, после испытаний на жаростойкость при температурах 1000 °С в течение 100 ч (а) и 1100 °С в течение 2 ч (б)

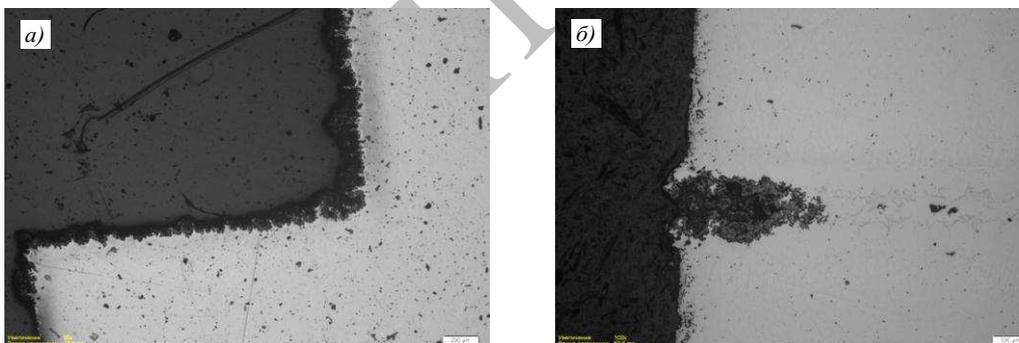


Рис. 9. Микроструктура паяных соединений сплава, выполненных припоем ВПр50, после испытаний на жаростойкость при температурах 1000 °С в течение 100 ч (а) и 1100 °С в течение 2 ч (б)

Как видно из приведенных фотографий, паяное соединение сплава, выполненное припоем ВПр27, не претерпело каких-либо изменений при нагреве на воздухе как при температуре 1000 °С, так и при температуре 1100 °С. Следы выгорания припоя отсутствуют как в галтельном участке, так и в паяном шве.

На паяном соединении, выполненном припоем ВПр42, при температуре 1000 °С видны следы выгорания припоя в галтельном участке паяного соединения, а при температуре 1100 °С произошло полное выгорание паяного шва и деградация сплава в диффузионной зоне паяного соединения.

На паяном соединении, выполненном припоем ВПр50, при температуре 1000 °С также видны небольшие следы выгорания припоя в галтельном участке припоя, а при температуре 1100 °С глубина выгорания паяного шва достигла 250 мкм.

Такое выгорание припоев ВПр42 и ВПр50 не характерно при их применении на никелевых жаропрочных сплавах. По-видимому, это вызвано изменением химического состава паяного шва в процессе термической обработки – в частности, значительным увеличением содержания кобальта и отсутствием диффузии кремния в основной материал, которую блокируют карбобориды, образовавшиеся в диффузионной зоне паяного соединения.

Для дальнейших исследований выбран припой ВПр27 – как наиболее перспективный. На основе исследования микроструктуры паяных соединений сделано предположение о возможности повышения прочности паяных соединений, выполненных припоем ВПр27, гомогенизирующей термической обработкой. Для определения оптимальных режимов термической обработки изготовлены паяные образцы и подвергнуты термической обработке при температуре 1100 °С. Данная температура выбрана как максимально допустимая, при которой не происходит деградации микроструктуры сплава при длительных выдержках. Результаты испытаний представлены в табл. 3.

Таблица 3

Длительная прочность при температуре 800 °С паяных соединений сплава, выполненных припоем ВПр27

Условный номер режима гомогенизирующей термической обработки	Время до разрушения, ч, при напряжении, МПа	
	168	178
1	298	132
2	793	635
3	768	344

Как видно из приведенных данных, максимальная прочность паяных соединений достигается при гомогенизирующей термической обработке по режиму 2. Дальнейшее увеличение длительности выдержки приводит к снижению прочности паяных соединений. Для оптимальной термической обработки паяных соединений определены кратковременная и длительная прочность паяных соединений сплава. Результаты определения прочности паяных соединений представлены в табл. 4 и 5.

Таблица 4

Кратковременная прочность паяных соединений сплава

Параметр	Значение параметра при температуре испытания, °С					
	20	600	800	900	1000	1100
Предел прочности при растяжении, МПа	1100; 1140	740; 750	520; 530	300; 300	225; 225	180; 175
Коэффициент ослабления паяного соединения относительно сплава	0,85	0,75	0,95	1,0	1,0	1,0

Таблица 5

Длительная прочность паяных соединений сплава

Температура испытания, °С	Нагрузка на образец*, МПа	Время до разрушения, ч
800	178/0,85	208
	189/0,90	115
1000	31/0,62	183
	34/0,68	164
	36/0,72	92
1100	17/0,85	36
	20/1,0	34

* В знаменателе приведен коэффициент ослабления паяного соединения относительно сплава.

Как видно из приведенных данных, прочность паяных соединений сплава на основе кобальта, выполненных припоем ВПр27, находится на высоком уровне и сопоставима с прочностью основного материала.

Заключения

В работе исследована и установлена возможность получения паяных соединений кобальтовых сплавов с использованием серийных никелевых жаропрочных припоев. Использование для пайки кобальтовых сплавов никелевых сложнолегированных припоев с высоким содержанием кремния типа ВПр42 и ВПр50 не представляется возможным, так как изменения химического состава припоя в паяном шве в результате пайки и термической обработки приводят к резкому снижению жаростойкости паяных соединений, что, по-видимому, вызвано обогащением состава паяного шва кобальтом при сохранении высокого содержания кремния из-за затрудненной диффузии в основной материал.

При пайке припоем ВПр27, который содержит в своем составе большое количество бора и не содержит кремний, бор интенсивно диффундирует из паяного шва в основной материал, где связывается с вольфрамом в устойчивые карбобориды, располагающиеся преимущественно по границам зерен. Одновременно паяный шов насыщается хромом из основного материала. Данные процессы значительно упрочняют паяное соединение и способствуют повышению жаростойкости и жаропрочности паяного шва.

На основе проведенных исследований разработана технология пайки и термической обработки паяных соединений сплава на основе кобальта, которая обеспечила высокий уровень прочностных характеристик паяных соединений, сопоставимый с прочностью основного материала.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Что такое инновации // Наука и жизнь. 2011. № 11. С. 16–21.
2. Каблов Е.Н. Аддитивные технологии – доминанта национальной технологической инициативы // Интеллект и технологии. 2015. № 2 (11). С. 52–55.
3. Каблов Е.Н. На перекрестке науки, образования и промышленности // Эксперт. 2015. № 15 (941). С. 49–53.
4. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Ломберг Б.С., Сидоров В.В. Приоритетные направления развития технологий производства жаропрочных материалов для авиационного двигателестроения // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2013. № 3. С. 47–54.
5. Асланян Г.Г., Сухов Д.И., Мазалов П.Б., Сульянова Е.А. Фрактографическое исследование образцов сплава системы Co–Cr–Ni–W–Ta, полученных методом селективного лазерного сплавления // Труды ВИАМ. 2019. № 4 (76). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.09.2021). DOI: 10/18577/2307-6046-2019-0-4-3-10.
6. Богачев И.А., Сульянова Е.А., Сухов Д.И., Мазалов П.Б. Исследование микроструктуры и свойств коррозионностойкой стали системы Fe–Cr–Ni, полученной методом селективного лазерного сплавления // Труды ВИАМ. 2019. № 3 (75). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.09.2021). DOI: 10/18577/2307-6046-2019-0-3-3-13.
7. Сухов Д.И., Мазалов П.Б., Неруш С.В., Ходырев Н.А. Влияние параметров селективного лазерного сплавления на образование пористости в синтезированном материале коррозионностойкой стали // Труды ВИАМ. 2017. № 8 (56). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.09.2021). DOI: 10/18577/2307-6046-2017-0-8-4-4.
8. Marchese G., Basila G., Bassini E. et al. Study of the Microstructure and Cracking Mechanism of Hastelloy X Produced by Laser Powder Bed Fusion // Materials. 2018. Vol. 11. P. 106–118. DOI: 10.3390/ma11010106.
9. Wang F., Wu X., Clark D. On direct laser deposited Hastelloy X: Dimension, surface finish, microstructure and mechanical properties // Materials Science and Technology. 2011. Vol. 27. P. 344–356. DOI: 10.1179/026708309X12578491814591.

10. Gu D., Meiners W., Wissenbach K., Poprawe R. Laser additive manufacturing of metallic components: Materials, processes and mechanisms // *International Materials Reviews*. 2012. Vol. 57. P. 133–164. DOI: 10.1179/1743280411Y.0000000014.
11. Coykendall J., Cotteleer M., Holdowsky J., Mahto M. 3D opportunity in aerospace and defense. Additive manufacturing takes flight. 2014. URL: https://www.deloitte.com/content/dam/insights/us/articles/additive-manufacturing-3d-opportunity-in-aerospace/DUP_706-3D-Opportunity-Aerospace-Defense_MASTER2.pdf (дата обращения: 19.07.2021).
12. Мазалов П.Б., Сухов Д.И., Сульянова Е.А., Мазалов И.С. Жаропрочные сплавы на основе кобальта // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 3 (64). Ст. 01. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 15.09.2021). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-3-10.
13. Лукин В.И., Рыльников В.С., Афанасьев-Ходыкин А.Н. Припой на никелевой основе для пайки жаропрочных сплавов и сталей // *Сварочное производство*. 2014. № 7. С. 36–42.
14. Афанасьев-Ходыкин А.Н., Лукин В.И., Рыльников В.С. Высокотехнологичные полуфабрикаты жаропрочных припоев (ленты и пасты на органическом связующем) // *Труды ВИАМ*. 2013. № 9. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.09.2021).
15. Каблов Е. Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

References

1. Kablov E.N. What is innovation. *Nauka i zhizn*, 2011, no. 11, pp. 16–21.
2. Kablov E.N. Additive technologies – the dominant of the national technological initiative. *Intellect i tekhnologii*, 2015, no. 2 (11), pp. 52–55.
3. Kablov E.N. At the crossroads of science, education and industry. *Ekspert*, 2015, no. 15 (941), pp. 49–53.
4. Kablov E.N., Ospennikova O.G., Lomberg B.S., Sidorov V.V. Priority directions of development of technologies for the production of heat-resistant materials for aircraft engine building. *Problemy chernoy metallurgii i materialovedeniya*, 2013, no. 3, pp. 47–54.
5. Aslanian G.G., Sukhov D.I., Mazalov P.B., Sulyanova E.A. Fractographic study of Co–Cr–Ni–W–Ta alloy samples obtained by selective laser melting. *Trudy VIAM*, 2019, no. 4 (76), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 10, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-4-3-10.
6. Bogachev I.A., Sulyanova E.A., Sukhov D.I., Mazalov P.B. Microstructure and properties investigations of Fe–Cr–Ni stainless steel obtained by selective laser melting. *Trudy VIAM*, 2019, no. 3 (75), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 10, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-3-13.
7. Sukhov D.I., Mazalov P.B., Nerush S.V., Khodirev N.A. The influence of SLS parameters on pores formation in stainless steel material. *Trudy VIAM*, 2017, no. 8 (56), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 10, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-8-4-4.
8. Marchese G., Basila G., Bassini E. et al. Study of the Microstructure and Cracking Mechanism of Hastelloy X Produced by Laser Powder Bed Fusion. *Materials*, 2018, vol. 11, pp. 106–118. DOI: 10.3390/ma11010106.
9. Wang F., Wu X., Clark D. On direct laser deposited Hastelloy X: Dimension, surface finish, microstructure and mechanical properties. *Materials Science and Technology*, 2011, vol. 27, pp. 344–356. DOI: 10.1179/026708309X12578491814591.
10. Gu D., Meiners W., Wissenbach K., Poprawe R. Laser additive manufacturing of metallic components: Materials, processes and mechanisms. *International Materials Reviews*. 2012, vol. 57, pp. 133–164. DOI: 10.1179/1743280411Y.0000000014.
11. Coykendall J., Cotteleer M., Holdowsky J., Mahto M. 3D opportunity in aerospace and defense. Additive manufacturing takes flight. 2014. Available at: https://www.deloitte.com/content/dam/insights/us/articles/additive-manufacturing-3d-opportunity-in-aerospace/DUP_706-3D-Opportunity-Aerospace-Defense_MASTER2.pdf (accessed: September 10, 2021).

12. Mazalov P.B., Suhov D.I., Sulyanova E.A., Mazalov I.S. Heat-resistant cobalt-based alloys. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 3 (64), paper no. 01. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: September 15, 2021). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-3-10.
13. Lukin V.I., Rylnikov V.S., Afanasiev-Khodykin A.N. Nickel-based solders for soldering heat-resistant alloys and steels. *Svarochnoe proizvodstvo*, 2014, no. 7, pp. 36–42.
14. Afanasev-Hodykin A.N., Lukin V.I., Rylnikov V.S. High-tech semi-finished high-temperature solders (tape and paste on an organic binder). *Trudy VIAM*, 2013, no. 9, paper no. 02. Available at: <http://viam-works.ru> (accessed: September 15, 2021).
15. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

Информация об авторах

Неруш Святослав Васильевич, начальник Научно-исследовательского отделения, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Свиридов Александр Владимирович, начальник лаборатории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Афанасьев-Ходыкин Александр Николаевич, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Галушка Игорь Александрович, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Тарасов Семен Александрович, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Svatoslav V. Nerush, Head of Scientific-Research Bureau, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Alexander V. Sviridov, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Alexander N. Afansiev-Khodykin, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Igor A. Galushka, First Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Semen A. Tarasov, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 12.10.2021; одобрена и принята к публикации после рецензирования 03.11.2021.

The article was submitted 12.10.2021; approved and accepted for publication after reviewing 08.08.2021.

Научная статья

УДК 669.018.44

DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-30-42

МИРОВЫЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ТУГОПЛАВКИХ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ТЕПЛОАГРУЖЕННЫХ УЗЛОВ АЭРОКОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ (обзор)

Ю.Ю. Капланский¹, П.Б. Мазалов¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Тугоплавкие высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) представляют собой новый класс перспективных конструкционных материалов для высокотемпературного применения в аэрокосмической отрасли. Данные сплавы разрабатываются с целью повышения эксплуатационных свойств теплонагруженных деталей газотурбинных двигателей путем реализации механизма твердорастворного упрочнения и повышенной термостабильности. В последние годы не менее актуальным направлением стало развитие биосовместимых ВЭС для изготовления имплантатов с мультимодальной структурой методом селективного лазерного сплавления. В данной статье рассмотрены особенности структуры и свойств тугоплавких ВЭС и перспективы их промышленного применения.

Ключевые слова: тугоплавкие высокоэнтропийные сплавы, твердый раствор с объемноцентрированной кубической решеткой, высокотемпературная прочность, аддитивные технологии

Для цитирования: Капланский Ю.Ю., Мазалов П.Б. Мировые тенденции развития тугоплавких высокоэнтропийных сплавов для теплонагруженных узлов аэрокосмической техники // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 2 (67). Ст. 03. URL: <http://www.jornal.viam.ru>. DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-30-42.

Scientific article

WORLD TRENDS IN THE DEVELOPMENT OF REFRACTORY HIGH-ENTROPY ALLOYS FOR HEAT-LOADED UNITS OF AEROSPACE TECHNICS (review)

Yu.Yu. Kaplanskii¹, P.B. Mazalov¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. Refractory high-entropy alloys (HEAs) represent a new class of promising structural materials for high-temperature applications in the aerospace industry. These alloys are developed in order to improve the exploitation properties of heat-loaded parts in the gas turbine engines through the solid solution hardening and increased thermal stability. In recent years, an equally important direction has become the biocompatible HEAs development for the manufacture of an implants with a multimodal structure by laser powder bed fusion. This article highlights the structural features and thermomechanical properties of refractory HEAs and the prospects for their industrial application.

Keywords: refractory high-entropy alloys, BCC solid solution, high-temperature strength, additive manufacturing

For citation: Kaplanskii Yu.Yu., Mazalov P.B. World trends in the development of refractory high-entropy alloys for heat-loaded units of aerospace technics. Aviation materials and technologies, 2022, no. 2 (67), paper no. 03. Available at: <http://www.jornal.viam.ru>. DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-30-42.

Введение

В настоящее время актуальной научно-технической задачей является повышение реактивной тяги и КПД газотурбинных двигателей при одновременном снижении расхода топлива, массы установки и выбросов в атмосферу парниковых газов [1–5]. Наиболее простой и эффективный способ повышения КПД турбины – увеличение рабочей температуры. Например, повышение температуры сгорания воздушно-газовой смеси на входе в турбину с 900 до 1427 °С при степени сжатия компрессора до 35:1 позволило снизить выбросы NO_x и повысить КПД с 29 до 44 % [1–3], что стало результатом перехода от жаропрочных сталей к никелевым суперсплавам в производстве теплонагруженных деталей, в том числе сопловых и роторных лопаток турбин [1].

Однако дальнейшее повышение рабочей температуры газотурбинных двигателей существенно ограничивают свойства применяемых никелевых суперсплавов, которые эксплуатируются при температурах, близких к точке плавления. Это обстоятельство обуславливает важность дальнейшего повышения температуры энергоносителя в газотурбинных двигателях, а следовательно, разработки и внедрения принципиально новых жаропрочных сплавов, способных заменить лучшие марки высоколегированных никелевых суперсплавов.

В последние годы наиболее перспективным направлением развития новых конструкционных материалов для теплонагруженных деталей горячего тракта турбин, а также деталей термоядерных реакторов считается разработка тугоплавких высокоэнтروпийных сплавов (ВЭС), представляющих собой твердые растворы с объемноцентрированной кубической (ОЦК) или гранецентрированной кубической (ГЦК) решетками из четырех и более основных элементов, взятых в экваторном соотношении. Для высокотемпературного применения материаловедцами рассматриваются ВЭС на основе тугоплавких элементов (Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Sc) и алюминия с перспективной замены коммерческих никелевых суперсплавов. Тугоплавкие ВЭС привлекли внимание благодаря формированию однофазной структуры преимущественно в виде ОЦК твердых растворов, характеризующихся высокой термостабильностью и износостойкостью, повышенной высокотемпературной прочностью (>410 МПа при 1000 °С) и хорошим сопротивлением окислению до 1200 °С [6–8]. Тугоплавкие ВЭС, как правило, производят путем традиционной вакуумно-дуговой или индукционной плавки с последующим отжигом литых заготовок [1–9]. Существенным недостатком литейных технологий является необходимость применения многократного переплава слитков для гомогенизации их состава. В дополнение к длительности процесса некоторые составы ВЭС нуждаются в высоких скоростях охлаждения для подавления выделений нежелательных интерметаллидных фаз из твердого раствора [10]. Все это делает производство определенных ВЭС с использованием традиционных технологий трудоемкой задачей, а особенно отливку заготовок деталей сложной геометрической формы. По этой причине в последние годы активно ведутся разработки по созданию аддитивных процессов синтеза тугоплавких ВЭС для широкого спектра применений [11–15].

В данной работе рассмотрены основные направления развития тугоплавких ВЭС для высокотемпературного применения, их структура и термомеханические свойства.

Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов

Критические недостатки и способы их устранения

Промышленное применение большинства тугоплавких ВЭС в качестве конструкционных материалов для теплонагруженных деталей турбин сдерживает их относительно низкая пластичность при комнатных условиях, а также высокая плотность и зачастую недостаточная износостойкость [6, 9–19]. Например, в 2011 г. [6] разработаны

однофазные ВЭС эквиатомных составов $Nb_{25}Mo_{25}Ta_{25}W_{25}$ и $V_{20}Nb_{20}Mo_{20}Ta_{20}W_{20}$ с высоким пределом текучести при сжатии $\sigma_{0,2} = 477$ МПа при температуре 1600 °С и хорошей жаростойкостью. Промышленного применения разработанные сплавы не получили вследствие неудовлетворительной пластичности (<1,5 %), затрудняющей их механическую обработку, и высокой плотности $\sim 12,4$ г/см³. В том же году [20] разработан сплав системы Ta–Nb–Hf–Zr–Ti с пониженной до 9,94 г/см³ плотностью, высоким сопротивлением деформации ($\sigma_{0,2} = 929$ МПа) и степенью деформации сжатия >50 % при комнатной температуре. Критическим недостатком сплава являлась низкая жаропрочность – $\sigma_{0,2} < 100$ МПа при температуре 1200 °С. Кроме того, сплав имел достаточно высокую плотность и пониженную удельную жаропрочность относительно высоколегированных никелевых суперсплавов [21], что исключало целесообразность его промышленного применения. Рассмотренные сплавы (как и большинство тугоплавких ВЭС) получали по технологии пятикратного вакуумно-дугового переплава в медном водоохлаждаемом тигле. Существенным недостатком литых ВЭС является дендритная структура зерен и частое проявление ликвации, что снижает пластичность и прочность.

Таким образом, промышленное внедрение тугоплавких ВЭС в производство деталей авиационной и ракетно-космической техники станет возможным при условии разработки составов с низкой плотностью (<8 г/см³), высокой пластичностью (>10 %) и превосходным сопротивлением деформации ($\sigma_{0,2} > 500$ МПа) при температуре 1000 °С.

Недостатки эксплуатационных свойств однофазных тугоплавких ВЭС можно минимизировать или полностью устранить путем оптимизации состава и использования современных технологий производства, обеспечивающих высокую химическую однородность и мелкозернистую микроструктуру [9, 19–22].

Один из эффективных подходов в повышении пластичности ВЭС основан на снижении содержания элементов (Nb и Ta), стабилизирующих ОЦК твердый раствор в результате их частичной или полной замены на стабилизирующие гексагональную плотноупакованную (ГПУ) структуру элементы (Ti, Zr и Hf) [19, 23, 24]. Это приводит к локальным трансформациям решетки из ОЦК- в ГПУ-структуру во время деформации сплава, способствующим снижению уровня внутренних напряжений, вызванных искажением кристаллической решетки, а также помогает предотвратить преждевременное зарождение микротрещин и улучшает пластичность. Кроме того, одновременное использование титана и циркония в качестве основных элементов значительно снижает плотность тугоплавких ВЭС и повышает жаростойкость.

Недостатком данного подхода является высокая чувствительность значений предела текучести к изменению состава ($\sigma_{0,2}$ может быть критически снижен) в результате уменьшения барьера Пайерлса–Набарро, который определяет уровень сопротивления искаженной решетки твердого раствора скольжению дислокаций. Например, результатом снижения мольной доли Ta до 0,4 в сплаве системы Ta–Hf–Zr–Ti стало увеличение пластичности с 2,5 до 27 % и негативное снижение сопротивления деформации $\sigma_{0,2}$ – с 1500 до 400 МПа [25]. Поэтому необходимо уделять особое внимание химическому составу ВЭС – в частности, выбору основных ОЦК и ГПУ стабилизирующих элементов и их мольному соотношению.

Другой подход заключается в разработке ВЭС с учетом физико-механических характеристик отдельных компонентов. Например, оптимизация составов путем замены хрупких по своей природе элементов VI группы (Cr, Mo, W) на пластичные (такие как V, Ta, Sc), деформируемые за счет скольжения дислокаций, позволяет добиться баланса пластичности и прочности при комнатных условиях испытаний. Кроме того, для корректировки пластичности ОЦК-сплавов используется эмпирический критерий, основанный на концепции валентности электронов – сплав является пластичным при валентности электронов $\leq 4,6$ [19].

С учетом особенностей рассмотренных подходов к повышению пластичности и с использованием преимущественно пластичных по своей природе элементов разработан ВЭС состава $\text{Hf}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}$, показавший рекордно высокие механические свойства при растяжении: пластичность $\delta \approx 19\%$, $\sigma_{0,2} = 900$ МПа, предел прочности $\sigma_b = 990$ МПа [17]. Сплав получен пятикратным вакуумно-дуговым переплавом чистых (>99,9 %) компонентов в медном водоохлаждаемом тигле в инертной среде аргона. Сплав характеризовался дендритной структурой ОЦК твердого раствора с размером колоний ~ 200 мкм и значительно улучшенной плотностью ($8,13$ г/см³) – на уровне высоколегированных никелевых суперсплавов. Авторы работы [26] отмечают возможность образования в сплаве ГПУ-фазы, однако в связи с низкой скоростью диффузии данный процесс требует длительного старения или одновременного приложения давления и температуры (горячее изостатическое прессование (ГИП), горячая штамповка), что ускоряет процесс образования второй фазы.

Состав и свойства литых сплавов

В работе [27] разработан тугоплавкий ВЭС состава $\text{AlMo}_{0,5}\text{NbTa}_{0,5}\text{TiZr}$ с рекордно низкой плотностью $7,4$ г/см³ и высокими термомеханическими свойствами (табл. 1). Микротвердость по Виккерсу составляла $5,8$ ГПа. Литые заготовки получали пятикратным вакуумно-дуговым переплавом чистых (>99,9 %) компонентов в медном водоохлаждаемом тигле. Затем литые заготовки подвергали ГИП при температуре 1400 °С и давлении 207 МПа в течение 2 ч, а затем отжигали при той же температуре в течение 24 ч в потоке аргона высокой чистоты. Полученный ВЭС состоял из двух ОЦК-фаз с очень близкими параметрами решетки $a_1 = 0,3268$ нм (обогащена Mo, Nb и Ta) и $a_2 = 0,3324$ нм (обогащена Al и Zr). Средний размер зерна составлял 75 ± 5 мкм.

Таблица 1

Механические свойства при сжатии высокоэнтропийного сплава состава $\text{AlMo}_{0,5}\text{NbTa}_{0,5}\text{TiZr}$ [27]

Свойства	Значения свойств при температуре, °С			
	25	800	1000	1200
$\sigma_{0,2}$ МПа	2000	1597	745	250
σ_b МПа	2368	1810	772	275
E, ГПа	178,6	80	36	27
δ , %	10	11	>50	>50

Свойства разработанного алюминийсодержащего ВЭС сравнивали со свойствами сплава состава $\text{CrMo}_{0,5}\text{NbTa}_{0,5}\text{TiZr}$. Отмечено положительное влияние замещения хрома на алюминий, что выразилось в уменьшении на 10% плотности, оптимизации структуры, одновременном росте пластичности на 50% , предела текучести – на 12% при комнатной температуре и сопротивления высокотемпературной деформации (рост прочности в интервале температур 800 – 1200 °С составил 50%). Негативное влияние хрома на механические свойства тугоплавких ВЭС обусловлено образованием на его основе хрупких интерметаллидных фаз Лавеса микронного размера, преимущественно распределенных вдоль межзеренных границ.

Положительное влияние использования алюминия и циркония в качестве основных элементов при разработке ВЭС также заключается в существенном улучшении стойкости к высокотемпературному окислению. Например, при температуре 1000 °С за 40 ч логарифмическая кривая окисления сплава состава $\text{TiNbTa}_{0,5}\text{ZrAl}$ выходит на площадку прироста массы при $\Delta m = 40$ мг/см², тогда как интенсивность прироста массы

для сплава состава TiNbTa_{0,5}Zr не снижается и при аналогичных условиях испытаний показатель Δm составляет 120 мг/см² [28].

В работе [9] проведены подробные исследования влияния мольной доли алюминия на фазовый состав, механические и трибологические свойства сплава состава Al_xTiZrNbHf (x = 0; 0,25; 0,50; 0,75 и 1). Серия слитков с различным содержанием алюминия получена по технологии пятикратного вакуумно-дугового переплава чистых (99,99 %) компонентов в защитной среде аргона. По данным рентгенофазового анализа все составы ВЭС (кроме эквиатомного) были однофазными. Увеличение содержания алюминия до 1 моль (сплав системы Al–Ti–Zr–Nb–Hf) приводило к образованию второй ОЦК-фазы. Слитки имели характерную дендритную структуру зерен. По мере увеличения доли алюминия наблюдался рост междендритной области, обогащенной легкоплавким компонентом по причине его ликвации во время кристаллизации расплава. Поэтому вторая ОЦК-фаза образовывалась между дендритами. Механические свойства сплава на сжатие при увеличении доли алюминия с 0 до 1 моля значительно улучшились. Так, условный предел текучести возрос с 310 до 1245 МПа при комнатной температуре. Степень деформации уменьшилась, но осталась на достаточно высоком уровне – порядка 28 %. Сплав системы Al–Ti–Zr–Nb–Hf также показал увеличенные в 2 раза значения твердости (420 HV) и износостойкости (за 15 мин испытаний объем износа составил 0,045 мм³ при нагрузке 5 Н и частоте возврата «контртело–стальной шарик» 3 Гц) относительно базового сплава системы Ti–Zr–Nb–Hf. Эффект повышения износостойкости связан с образованием окислительного трибослоя, а также повышением твердости сплава.

Существенный положительный эффект на свойства тугоплавких ВЭС оказывает металлический скандий (Sc), обладающий относительно высокой температурой плавления (1541 °С), хорошей пластичностью и низкой плотностью (всего 2,99 г/см³). Вводя в состав Sc, можно значительно снизить плотность сплава, повысить низкотемпературную пластичность, жаропрочность, структурную стабильность, свариваемость и коррозионную стойкость [10, 22, 29].

В работе [22] исследована структура и свойства содержащего скандий ВЭС системы Hf–Mo–Sc–Ta–Zr. Сплав представляет собой химически однородный ОЦК твердый раствор (a = 0,3387 нм) плотностью 9,28 г/см³, имеющий дендритную структуру зерен. Введение скандия в состав сплава позволило достичь высокой твердости 9,4 ГПа и одних из лучших механических свойств при сжатии среди тугоплавких ВЭС в интервале температур 25–1200 °С (табл. 2). Особое внимание обращают на себя высокий предел текучести при комнатной температуре, равный 1778 МПа, и пластическая деформация до разрушения, равная 28 %. Такой сплав будет поддаваться обработке лезвием благодаря своей пластичности, что может способствовать его промышленному внедрению.

Таблица 2

Термомеханические свойства сплава системы Hf–Mo–Sc–Ta–Zr при сжатии [22]

Температура испытания, °С	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
25	1778	28
800	1118	35
1000	963	>42
1200	498	>42

Особенностью рассмотренного сплава является образование во время горячей деформации при температуре 1000–1200 °С обогащенных скандием упрочняющих выделений ГЦК-фазы в междендритных областях. Это способствует повышению сопротивления деформации при температурах >1000 °С. Несмотря на высокие термомеханические

свойства, рассмотренный сплав имеет все еще достаточно высокую плотность $9,28 \text{ г/см}^3$, которую можно снизить путем добавления алюминия и частичного или полного замещения тантала на более легкий титан.

Для рассмотренных ранее тугоплавких ВЭС в основном приведены механические свойства при сжатии. Однако наибольший интерес для конструкционных материалов представляют результаты испытаний на растяжение при комнатной и отрицательной температурах [30–33].

Высокими механическими свойствами при растяжении ($\sigma_{0,2} = 879 \text{ МПа}$, $\sigma_b = 969 \text{ МПа}$, $\delta = 14,9 \%$) обладает литой сплав системы Hf–Nb–Ti–Zr с однофазной ОЦК-структурой, полученный по технологии вакуумно-дугового переплава компонентов с последующим гомогенизирующим отжигом при температуре $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 ч [33].

В работе [30] исследовано механическое поведение однофазного сплава системы Ti–Zr–Hf–Nb–Ta при температурах -196 и $+3 \text{ }^\circ\text{C}$ под воздействием растягивающих напряжений. Предел текучести и пластическая деформация при температуре $+3 \text{ }^\circ\text{C}$ составили $885 \pm 15 \text{ МПа}$ и 23% соответственно. Исследования просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ) структуры сплава после разрушения показали, что деформация сплава протекает путем скольжения дислокаций. Напротив, при криогенных испытаниях происходили локальные трансформации ОЦК-фазы в ГПУ-структуру, а наряду с дислокационным скольжением происходила активация механического нанодвойничкования по плоскостям $\{112\} \langle 111 \rangle$ в качестве основного механизма деформации сплава. Пластичность при криогенных испытаниях незначительно снизилась до 21% , в то время как предел текучести возрос до 1549 МПа . Результаты данной работы расширяют область применения тугоплавких ВЭС до криогенных температур.

Не менее высокие свойства при растяжении при комнатных условиях показал легкий сплав состава $\text{Zr}_{1,2}\text{V}_{0,8}\text{NbTi}_{3,6}\text{Al}_{0,6}$ плотностью $5,6 \text{ г/см}^3$, полученный путем вакуумного индукционного переплава с последующим гомогенизирующим отжигом [31]. Сплав имел равноосную структуру зерен со средним размером $\sim 100 \text{ мкм}$. Условный предел текучести сплава составлял 1100 МПа , пластическая деформация до разрушения 25% . Разработчики сплава также делают заключение, что добавление Ti и Al позволяет достичь баланса между снижением плотности и повышением механических свойств.

Аналогичным способом получен сплав состава $\text{V}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{ZrTi}$ со средним размером зерен в гомогенизированном состоянии 221 мкм . Условный предел текучести достиг 787 МПа , а относительное удлинение составляло 22% . При этом сплав демонстрировал эффект деформационного упрочнения [32].

Рассмотренные работы по свойствам литых ВЭС показывают возможность получения сплавов данной группы по традиционным литейным технологиям с высоким уровнем эксплуатационных свойств, определяющим перспективу их промышленного применения в качестве высокотемпературных и криогенных конструкционных материалов.

Порошковые сплавы

За последнее время появилось много работ, посвященных получению тугоплавких ВЭС с помощью порошковой металлургии – а именно, методом искрового плазменного спекания механолегированных смесей. По уровню механических свойств такие сплавы зачастую превосходят литые аналоги, однако имеют существенный недостаток в виде нежелательных газовых примесей и натирания железа с шаров и стенок барабанов [34–38]. Тем не менее методы порошковой металлургии можно применять на стадии разработки состава как наиболее эффективные с экономической точки зрения.

Примером успешного получения методами порошковой металлургии тугоплавкого ВЭС состава $TiNbTa_{0,5}ZrAl_{0,5}$ служит работа [35]. Для получения сплава использовали элементные порошки с чистотой >99,5 % и средним размером частиц 18–42 мкм. Порошки смешивали в шаровой мельнице в атмосфере аргона, затем подвергали холодному изостатическому прессованию и вакуумному спеканию. Цилиндрические образцы диаметром 30 мм и высотой 45 мм изготавливали из спеченных прессовок и подвергали горячей штамповке при температурах 1500, 1200 и 800 °С с общим уменьшением высоты на 50 %. После горячей деформации образцы подвергали отжигу при соответствующей температуре штамповки в течение 30 мин.

Показано, что термомеханическая обработка при температурах 800 и 1200 °С приводит к фазовому распаду пересыщенного твердого раствора с выделением частиц второй фазы. При температуре 800 °С выделяются дискретные пластинчатые осадки, обогащенные Nb и Ta, тогда как при температуре 1200 °С выпадают округлые частицы на основе Zr и Al. Фазовый распад вызван быстрым ростом свободной энергии первичной ОЦК-фазы. Напротив, после отжига при температуре 1500 °С сплав состоял из однофазного твердого раствора. Влияние температуры отжига на термомеханические свойства сплава показано в табл. 3. При высоких температурах фазовый распад вызывал значительное снижение предела текучести в основном из-за зернограничного скольжения и уменьшения эффекта твердорастворного упрочнения.

Таблица 3

Термомеханические свойства сплава состава $TiNbTa_{0,5}ZrAl_{0,5}$ при сжатии [35]

Температура отжига, °С	Температура испытания, °С	$\sigma_{0,2}$, МПа	ε , %
800	25	1310	22
	800	310	50
	1200	65	50
1200	25	1740	18
	800	580	50
	1200	100	50
1500	25	1500	34
	800	1100	50
	1200	150	50

Сверхвысокопрочные наноструктурированные ВЭС системы Ti–Nb–Ta–Zr с двухфазной ОЦК-структурой изготовлены методами механического легирования и искрового плазменного спекания [34]. Размер зерен составлял ~500 нм, что на порядок меньше, чем у литого сплава аналогичного состава. Деформация разрушения спеченного сплава достигала 12,8 % при прочности на сжатие и пределе текучести, равными 2274 ± 91 и 2172 ± 47 МПа соответственно. Авторы работы [34] сравнивали свойства спеченного и литого сплава системы Ti–Nb–Ta–Zr, показав превосходство первого в 2 раза по пластичности и сопротивлению деформации. Существенным недостатком полученного сплава являлось наличие оксидных частиц вдоль границ зерен, что может оказать негативное влияние на длительную прочность.

Аддитивное производство биосовместимых ВЭС

В настоящее время тугоплавкие ВЭС рассматриваются не только как конструкционные материалы для высокотемпературного применения. Например, разработана группа легких сплавов системы Ti–Nb–Ta–Zr–Mo составов $Ti_{2,6}NbTaZrMo$, $Ti_{1,7}NbTaZrMo_{0,5}$ и $Ti_{1,4}Nb_{0,6}Ta_{0,6}Zr_{1,4}Mo_{0,6}$, представляющих особый интерес в качестве нового класса биоматериалов благодаря уникальному комплексу физико-механических свойств и высокой биосовместимости [11–13].

В мировой практике новым и весьма актуальным направлением развития ВЭС для промышленного применения стала их адаптация к аддитивным производственным технологиям послойного лазерного синтеза на подложке [12] и прямого лазерного выращивания [14], в частности *in-situ* синтез сплавов во время построения трехмерных физических объектов из многокомпонентных порошковых смесей [15].

Перспектива применения аддитивных технологий для печати изделий из тугоплавких сплавов заключается в достижении заданных геометрических параметров изделий, повышении химической однородности за счет подавления ликвации в неэквивалентных составах и уменьшения размера зерна [39]. Кроме того, применение ВЭС в аддитивных технологиях лазерного синтеза облегчается путем формирования материала с однофазной структурой в виде ОЦК твердого раствора, обладающего достаточно высокой пластичностью. Это уменьшает остаточные напряжения, предотвращает зарождение и распространение микротрещин, часто наблюдаемых вдоль межзеренных границ в изделиях, полученных методом селективного лазерного сплавления (СЛС), из многофазных высоколегированных никелевых суперсплавов. Например, в сплаве ЭП741НП зарождение микротрещин происходит в местах образования наночастиц фаз Лавеса, представляющих собой концентраторы напряжений. Поэтому для достижения требуемых свойств СЛС-детали из сплава ЭП741НП подвергают газостатической обработке с последующей закалкой на воздухе и старением.

Один из примеров перспективного применения аддитивных технологий для печати имплантатов из рассматриваемого класса конструкционных материалов рассмотрен в статье [12], посвященной изучению структуры и свойств биосовместимого ВЭС неэквивалентного состава $Ti_{1,4}Nb_{0,6}Ta_{0,6}Zr_{1,4}Mo_{0,6}$. Компактные образцы получали по технологии СЛС предварительно легированного порошка дисперсностью 10–63 мкм ($D_{50} = 26,8$ мкм) на установке EOS M290 фирмы EOS (Германия). Печать образцов проводили при следующих параметрах: мощность лазера 360 Вт, скорость сканирования 1200 мм/с, интервал сканирования 0,08 мм и толщина порошкового слоя 60 мкм. Полученные СЛС-образцы исследуемого сплава продемонстрировали образование мелкозернистой структуры с подавленной ликвацией и бимодальным распределением зерен по размерам. Пористость синтезированных материалов составляла 0,5 %.

Авторы рассматриваемого исследования делают акцент на подавлении сегрегации элементов, приводя данные рентгенофазового анализа и микроструктурных исследований. Средние размеры дендритов составляли 2,5 и 31 мкм в ширину и длину соответственно. Условный предел текучести при растяжении составил 1690 ± 78 МПа, что значительно больше, чем у литого сплава того же состава ($\sigma_{0,2} = 1140$ МПа). Истинная деформация при разрыве не превышала $1,32 \pm 0,19$ %. Увеличение предела текучести при уменьшении пластичности обусловлено формированием бимодальной структуры с различной ориентацией зерен и высокими остаточными напряжениями вследствие градиента температур вдоль оси z . Повысить пластическую деформацию сплава возможно путем применения отжига для релаксации напряжений. Кроме того, сплав в состоянии СЛС показал высокую биосовместимость с костной тканью, сопоставимую с таковой для технически чистого титана, наиболее часто используемого в медицине.

Механические свойства наиболее перспективных для аддитивного производства ВЭС обобщены в табл. 4. Наиболее высокими физико-механическими свойствами обладали сплавы составов $AlMo_{0,5}NbTa_{0,5}TiZr$, $TiZrNbTa$ и $Zr_{1,2}V_{0,8}NbTi_{3,6}Al_{0,6}$.

Путем оптимизации состава этих сплавов в сочетании с аддитивными технологиями лазерного синтеза на подложке представляется возможной реализация опытного производства теплонагруженных деталей с рабочей температурой, не достижимой для никелевых суперсплавов. Это будет способствовать развитию авиакосмической отрасли.

Термомеханические свойства тугоплавких высокоэнтропийных сплавов при сжатии и растяжении

Вид испытания	Сплав (плотность)	Свойства	Значения свойств при температуре испытания, °С			
			25	800	1000	1200
При сжатии	V ₂₀ Nb ₂₀ Mo ₂₀ Ta ₂₀ W ₂₀ (12,4 г/см ³)	σ _{0,2} , МПа	1058	552	548	506
		σ _B , МПа	1211	–	1008	803
		δ, %	1,5	–	16	12
	AlMo _{0,5} NbTa _{0,5} TiZr (7,4 г/см ³)	σ _{0,2} , МПа	2000	1597	745	250
		σ _B , МПа	2368	1810	772	275
		δ, %	10	11	>50	>50
	HfMoScTaZr (9,3 г/см ³)	σ _{0,2} , МПа	1778	1118	963	498
		σ _B , МПа	–	–	–	–
		δ, %	28	35	>42	>42
	TiZrNbTa (8,2 г/см ³)	σ _{0,2} , МПа	1760	550	351	210
		σ _B , МПа	1886	588	410	193
		δ, %	~40	>30	>30	>30
	Al _{0,4} Hf _{0,6} NbTaTiZr (9,0 г/см ³)	σ _{0,2} , МПа	1841	796	298	–
		σ _B , МПа	2269	834	455	–
		δ, %	10	>50	>50	–
	MoNbTaVW (10,5 г/см ³)	σ _{0,2} , МПа	1246	846	842	–
		σ _B , МПа	1270	1536	1454	–
		δ, %	1,7	17	19	–
AlTiZrNbHf (7,8 г/см ³)	σ _{0,2} , МПа	1245	–	–	–	
	σ _B , МПа	~2000	–	–	–	
	δ, %	28	–	–	–	
При растяжении	Hf _{0,5} Nb _{0,5} Ta _{0,5} Ti _{1,5} Zr (8,13 г/см ³)	σ _{0,2} , МПа	900	–	–	–
		σ _B , МПа	990	–	–	–
		δ, %	19	–	–	–
	HfNbTiZr (8,4 г/см ³)	σ _{0,2} , МПа	879	–	–	–
		σ _B , МПа	969	–	–	–
		δ, %	15	–	–	–
	TiZrHfNbTa (8,2 г/см ³)	σ _{0,2} , МПа	885	–	–	–
		σ _B , МПа	994	–	–	–
		δ, %	23	–	–	–
	Zr _{1,2} V _{0,8} NbTi _{3,6} Al _{0,6} (5,6 г/см ³)	σ _{0,2} , МПа	1100	–	–	–
		σ _B , МПа	–	–	–	–
		δ, %	25	–	–	–
V _{0,5} Nb _{0,5} ZrTi (6,0 г/см ³)	σ _{0,2} , МПа	787	–	–	–	
	σ _B , МПа	913	–	–	–	
	δ, %	22	–	–	–	

Заключения

Сделанный обзор показывает перспективность разработки легких тугоплавких ВЭС неэквивалентного состава в виде предварительно легированных порошков и их апробацию в аддитивном производстве теплонагруженных деталей газотурбинных двигателей. Данный вывод следует из комплексного анализа взаимосвязи способа получения, состава, структуры и свойств ВЭС, демонстрирующих улучшенные эксплуатационные характеристики в диапазоне температур до 1200 °С по сравнению с высоколегированными никелевыми суперсплавами. Механические свойства ВЭС достигаются путем твердорастворного упрочнения, при котором вносимые в кристаллическую решетку искажения повышают критические напряжения сдвига дислокаций. Многие ВЭС имеют высокую плотность и низкую пластичность, что резко ограничивает их область применения для высокотемпературных покрытий. Тем не менее обширные исследования

показывают возможность оптимизации пластичности и прочности путем отклонения от стехиометрии и введения в состав элементов, пластичных по своей природе.

Производство деталей из тугоплавких ВЭС методами порошковой металлургии ограничено простой формой и малыми размерами. Кроме того, приготовление порошковых смесей исходных компонентов необходимо проводить в высокоэнергетических шаровых мельницах с целью их активирования и интенсификации процесса спекания, что становится причиной повышения доли примесей кислорода и железа в сплавах. Поэтому применение методов порошковой металлургии для получения ВЭС не имеет широкого развития.

Литейные технологии для производства сложнопрофильных деталей из тугоплавких ВЭС также не имеют перспективы по причине низких литейных свойств, проявления ликвации и образования дендритной структуры зерен, снижающей прочность и пластичность сплава.

Список источников

1. Breeze P. Power Generation Technologies: Natural Gas-Fired Gas Turbine and Combined Cycle Power Plants. Elsevier, 2019. P. 71–97.
2. Álvarez T.T. Gas turbine materials selection, life management and performance improvement. Elsevier Ltd, 2011. P. 330–419.
3. Gianfrancesco A.D. Materials for ultra-supercritical and advanced ultra-supercritical power plants. Elsevier Inc., 2017. 900 p.
4. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
5. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 7–17.
6. Senkov O.N., Wilks G.B., Scott J.M. et al. Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys // Intermetallics. 2011. No. 5 (19). P. 698–706.
7. Zhang Y., Zhou Y.J., Lin J. et al. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys // Advanced Engineering Materials. 2008. No. 6 (10). P. 534–538.
8. Yeh J.W., Chen Y.L., Lin S.J. High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation // Materials Science Forum. 2007. Vol. 560. P. 1–9.
9. Bhardwaj V., Zhou Q., Zhang F. et al. Effect of Al addition on the microstructure, mechanical and wear properties of TiZrNbHf refractory high entropy alloys // Tribology International. 2021. Vol. 160. P. 107031.
10. Rogal L., Czerwinski F., Jochym P.T. et al. Microstructure and mechanical properties of the novel Hf₂₅Sc₂₅Ti₂₅Zr₂₅ equiatomic alloy with hexagonal solid solutions // Materials and Design. 2016. Vol. 92. P. 8–17.
11. Nagase T., Todai M., Hori T. et al. Microstructure of equiatomic and non-equiatomic Ti–Nb–Ta–Zr–Mo high-entropy alloys for metallic biomaterials // Journal of Alloys and Compounds. 2018. Vol. 753. P. 412–421.
12. Ishimoto T., Ozasa R., Nakano K. et al. Development of TiNbTaZrMo bio-high entropy alloy (BioHEA) super-solid solution by selective laser melting, and its improved mechanical property and biocompatibility // Scripta Materialia. 2021. Vol. 194. P. 113658.
13. Hori T., Nagase T., Todai M. et al. Development of non-equiatomic Ti–Nb–Ta–Zr–Mo high-entropy alloys for metallic biomaterials // Scripta Materialia. 2019. Vol. 172. P. 83–87.
14. Zhou K., Zhijun W., He F. et al. A precipitation-strengthened high-entropy alloy for additive manufacturing // Additive Manufacturing. 2020. Vol. 35. P. 101410.
15. Dobbstein H., Gurevich E.L., George E.P. et al. Laser metal deposition of a refractory TiZrNbHfTa high-entropy alloy // Additive Manufacturing. 2018. Vol. 24. P. 386–390.
16. Juan C.C., Tsai M.H., Tsai C.W. et al. Enhanced mechanical properties of HfMoTaTiZr and HfMoNbTaTiZr refractory high-entropy alloys // Intermetallics. 2015. Vol. 62. P. 76–83.
17. Muftah W., Allport J., Vishnyakov V. Corrosion performance and mechanical properties of FeCrSiNb amorphous equiatomic HEA thin film // Surface and Coating Technology. 2021. Vol. 422. P. 127486.

18. Juan C.C., Tsai M.H., Tsai C.W. et al. Simultaneously increasing the strength and ductility of a refractory high-entropy alloy via grain refining // *Materials Letters*. 2016. Vol. 184. P. 200–203.
19. An Z., Mao S., Liu Y. et al. A novel HfNbTaTiV high-entropy alloy of superior mechanical properties designed on the principle of maximum lattice distortion // *Journal of Materials Science and Technology*. 2021. Vol. 79. P. 109–117.
20. Senkov O.N., Scott J.M., Senkova S.V. et al. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. No. 20 (509). P. 6043–6048.
21. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Никелевые литейные жаропрочные сплавы нового поколения // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № S. С. 36–52.
22. Nie X.W., Cai M.D., Cai S. Microstructure and mechanical properties of a novel refractory high entropy alloy HfMoScTaZr // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2021. Vol. 98. P. 105568.
23. Wang S.P., Xu J. TiZrNbTaMo high-entropy alloy designed for orthopedic implants: As-cast microstructure and mechanical properties // *Materials Science and Engineering C*. 2017. Vol. 73. P. 80–89.
24. Todai M., Nagase T., Hori T. et al. Novel TiNbTaZrMo high-entropy alloys for metallic biomaterials // *Scripta Materialia*. 2017. Vol. 129. P. 65–68.
25. Huang H., Wu Y., He J. et al. Phase-Transformation Ductilization of Brittle High-Entropy Alloys via Metastability Engineering // *Advanced Materials*. 2017. No. 30 (29). P. 1701678.
26. Sheikh S., Shafee S., Hu Q. et al. Alloy design for intrinsically ductile refractory high-entropy alloys // *Journal of Applied Physics*. 2016. No. 16 (120). P. 164902.
27. Senkov O.N., Senkova S.V., Woodward C. Effect of aluminum on the microstructure and properties of two refractory high-entropy alloys // *Acta Materialia*. 2014. Vol. 68. P. 214–228.
28. Cao Y., Lio Y., Lio B. et al. Effects of Al and Mo on high temperature oxidation behavior of refractory high entropy alloys // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*. 2019. No. 7 (29). P. 1476–1483.
29. Takeuchi A., Amiva K., Wada T. et al. Dual HCP structures formed in senary ScYLaTiZrHf multi-principal-element alloy // *Intermetallics*. 2016. Vol. 69. P. 103–109.
30. Wang S., Wu M., Shu D. et al. Mechanical instability and tensile properties of TiZrHfNbTa high entropy alloy at cryogenic temperatures // *Acta Materialia*. 2020. Vol. 201. P. 517–527.
31. Wang L., Chen S., Li B. et al. Lightweight Zr_{1.2}V_{0.8}NbTi_xAl_y high-entropy alloys with high tensile strength and ductility // *Materials Science and Engineering A*. 2021. Vol. 814. P. 141234.
32. Chen Y., Xu Z., Wang M. et al. A single-phase V_{0.5}Nb_{0.5}ZrTi refractory high-entropy alloy with outstanding tensile properties // *Materials Science and Engineering A*. 2020. Vol. 792. P. 139774.
33. Tu C.H., Wu S.K., Lin C. A study on severely cold-rolled and intermediate temperature aged HfNbTiZr refractory high-entropy alloy // *Intermetallics*. 2020. Vol. 126. P. 106935.
34. Xiang T., Cai Z., Du P. et al. Dual phase equal-atomic NbTaTiZr high-entropy alloy with ultra-fine grain and excellent mechanical properties fabricated by spark plasma sintering // *Journal of Materials Science and Technology*. 2021. Vol. 90. P. 150–158.
35. Cao Y., Zhang W., Lio B. et al. Phase decomposition behavior and its effects on mechanical properties of TiNbTa_{0.5}ZrAl_{0.5} refractory high entropy alloy // *Journal of Materials Science and Technology*. 2021. Vol. 66. P. 10–20.
36. Бондаренко Ю.А. Тенденции развития высокотемпературных металлических материалов и технологий при создании современных авиационных газотурбинных двигателей // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 2 (55). С. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-3-11.
37. Трофименко Н.Н., Ефимочкин И.Ю., Осин И.В., Дворецков Р.М. Исследование возможности получения высокоэнтропийного сплава VNbMoTaW путем смешивания элементарных порошков с дальнейшим компактированием методом гибридного искрового плазменного спекания // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 2 (55). С. 12–20. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-12-20.
38. Трофименко Н.Н., Ефимочкин И.Ю., Большакова А.Н. Проблемы создания и перспективы использования жаропрочных высокоэнтропийных сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 2 (51). С. 3–8. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-3-8.
39. Оспенникова О.Г. Итоги реализации стратегических направлений по созданию нового поколения жаропрочных литейных и деформируемых сплавов и сталей за 2012–2016 гг. // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 17–23. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-17-23.

References

1. Breeze P. Power Generation Technologies: Natural Gas–Fired Gas Turbine and Combined Cycle Power Plants. Elsevier, 2019, pp. 71–97.
2. Álvarez T.T. Gas turbine materials selection, life management and performance improvement. Elsevier Ltd, 2011, pp. 330–419.
3. Gianfrancesco A.D. Materials for ultra-supercritical and advanced ultra-supercritical power plants. Elsevier Inc., 2017, 900 p.
4. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
5. Kablov E.N. The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period to 2030. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2012, no. S, pp. 7–17.
6. Senkov O.N., Wilks G.B., Scott J.M. et al. Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys. *Intermetallics*, 2011, no. 5 (19), pp. 698–706.
7. Zhang Y., Zhou Y.J., Lin J. et al. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys. *Advanced Engineering Materials*, 2008, no. 6 (10), pp. 534–538.
8. Yeh J.W., Chen Y.L., Lin S.J. High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation. *Materials Science Forum*, 2007, vol. 560, pp. 1–9.
9. Bhardwaj V., Zhou Q., Zhang F. et al. Effect of Al addition on the microstructure, mechanical and wear properties of TiZrNbHf refractory high entropy alloys. *Tribology International*, 2021, vol. 160, pp. 107031.
10. Rogal L., Czerwinski F., Jochym P.T. et al. Microstructure and mechanical properties of the novel Hf₂₅Sc₂₅Ti₂₅Zr₂₅ equiatomic alloy with hexagonal solid solutions. *Materials and Design*, 2016, vol. 92, pp. 8–17.
11. Nagase T., Todai M., Hori T. et al. Microstructure of equiatomic and non-equiatomic Ti–Nb–Ta–Zr–Mo high-entropy alloys for metallic biomaterials. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, vol. 753, pp. 412–421.
12. Ishimoto T., Ozasa R., Nakano K. et al. Development of TiNbTaZrMo bio-high entropy alloy (BioHEA) super-solid solution by selective laser melting, and its improved mechanical property and biocompatibility. *Scripta Materialia*, 2021, vol. 194, pp. 113658.
13. Hori T., Nagase T., Todai M. et al. Development of non-equiatomic Ti–Nb–Ta–Zr–Mo high-entropy alloys for metallic biomaterials. *Scripta Materialia*, 2019, vol. 172, pp. 83–87.
14. Zhou K., Zhijun W., He F. et al. A precipitation-strengthened high-entropy alloy for additive manufacturing. *Additive Manufacturing*, 2020, vol. 35, pp. 101410.
15. Dobbstein H., Gurevich E.L., George E.P. et al. Laser metal deposition of a refractory TiZrNbHfTa high-entropy alloy. *Additive Manufacturing*, 2018, vol. 24, pp. 386–390.
16. Juan C.C., Tsai M.H., Tsai C.W. et al. Enhanced mechanical properties of HfMoTaTiZr and HfMoNbTaTiZr refractory high-entropy alloys. *Intermetallics*. 2015, vol. 62, pp. 76–83.
17. Muftah W., Allport J., Vishnyakov V. Corrosion performance and mechanical properties of FeCrSiNb amorphous equiatomic HEA thin film. *Surface and Coating Technology*, 2021, vol. 422, pp. 127486.
18. Juan C.C., Tsai M.H., Tsai C.W. et al. Simultaneously increasing the strength and ductility of a refractory high-entropy alloy via grain refining. *Materials Letters*, 2016, vol. 184, pp. 200–203.
19. An Z., Mao S., Liu Y. et al. A novel HfNbTaTiV high-entropy alloy of superior mechanical properties designed on the principle of maximum lattice distortion. *Journal of Materials Science and Technology*, 2021, vol. 79, pp. 109–117.
20. Senkov O.N., Scott J.M., Senkova S.V. et al. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, no. 20 (509), pp. 6043–6048.
21. Kablov E.N., Petrushin N.V., Svetlov I.L., Demonis I.M. Nickel foundry heat resisting alloys of new generation. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2012, no. S, pp. 36–52.
22. Nie X.W., Cai M.D., Cai S. Microstructure and mechanical properties of a novel refractory high entropy alloy HfMoScTaZr. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2021, vol. 98, pp. 105568.
23. Wang S.P., Xu J. TiZrNbTaMo high-entropy alloy designed for orthopedic implants: As-cast microstructure and mechanical properties. *Materials Science and Engineering C*, 2017, vol. 73, pp. 80–89.

24. Todai M., Nagase T., Hori T. et al. Novel TiNbTaZrMo high-entropy alloys for metallic bio-materials. *Scripta Materialia*, 2017, vol. 129, pp. 65–68.
25. Huang H., Wu Y., He J. et al. Phase-Transformation Ductilization of Brittle High-Entropy Alloys via Metastability Engineering. *Advanced Materials*, 2017, no. 30 (29), pp. 1701678.
26. Sheikh S., Shafeie S., Hu Q. et al. Alloy design for intrinsically ductile refractory high-entropy alloys. *Journal of Applied Physics*, 2016, no. 16 (120), pp. 164902.
27. Senkov O.N., Senkova S.V., Woodward C. Effect of aluminum on the microstructure and properties of two refractory high-entropy alloys. *Acta Materialia*, 2014, vol. 68, pp. 214–228.
28. Cao Y., Lio Y., Lio B. et al. Effects of Al and Mo on high temperature oxidation behavior of refractory high entropy alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 2019, no. 7 (29), pp. 1476–1483.
29. Takeuchi A., Amiva K., Wada T. et al. Dual HCP structures formed in senary ScYLaTiZrHf multi-principal-element alloy. *Intermetallics*, 2016, vol. 69, pp. 103–109.
30. Wang S., Wu M., Shu D. et al. Mechanical instability and tensile properties of TiZrHfNbTa high entropy alloy at cryogenic temperatures. *Acta Materialia*, 2020, vol. 201, pp. 517–527.
31. Wang L., Chen S., Li B. et al. Lightweight Zr_{1.2}V_{0.8}NbTi_xAl_y high-entropy alloys with high tensile strength and ductility. *Materials Science and Engineering A*, 2021, vol. 814, pp. 141234.
32. Chen Y., Xu Z., Wang M. et al. A single-phase V_{0.5}Nb_{0.5}ZrTi refractory high-entropy alloy with outstanding tensile properties. *Materials Science and Engineering A*, 2020, vol. 792, pp. 139774.
33. Tu C.H., Wu S.K., Lin C. A study on severely cold-rolled and intermediate temperature aged HfNbTiZr refractory high-entropy alloy. *Intermetallics*, 2020, vol. 126, pp. 106935.
34. Xiang T., Cai Z., Du P. et al. Dual phase equal-atomic NbTaTiZr high-entropy alloy with ultra-fine grain and excellent mechanical properties fabricated by spark plasma sintering. *Journal of Materials Science and Technology*, 2021, vol. 90, pp. 150–158.
35. Cao Y., Zhang W., Lio B. et al. Phase decomposition behavior and its effects on mechanical properties of TiNbTa_{0.5}ZrAl_{0.5} refractory high entropy alloy. *Journal of Materials Science and Technology*, 2021, vol. 66, pp. 10–20.
36. Bondarenko Yu.A. Trends in the development of high-temperature metal materials and technologies in the production of modern aircraft gas turbine engines. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 2 (55), pp. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-3-11.
37. Trofimenko N.N., Efimochkin I.Yu., Osin I.V., Dvoretzskov R.M. The research of the possibility of high entropy alloy VNbMoTaW production by mixing elementary powders with further hybrid spark plasma sintering. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 2 (55), pp. 12–20. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-12-20.
38. Trofimenko N.N., Efimochkin I.Yu., Bolshakova A.N. Problems of creation and prospects for the use of heat-resistant high-entropy alloys. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 2 (51), pp. 3–8. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-3-8.
39. Ospennikova O.G. Implementation results of the strategic directions on creation of new generation of heat-resisting cast and wrought alloys and steels for 2012–2016. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 17–23. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-17-23.

Информация об авторах

Капланский Юрий Юрьевич, ведущий инженер, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Мазалов Павел Борисович, заместитель начальника НИО, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Yuri Yu. Kaplanskii, Leading Engineer, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Pavel B. Mazalov, Deputy Head of Scientific-Research Bureau, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 19.07.2021; получена после доработки 30.09.2021; одобрена и принята к публикации после рецензирования 07.02.2022.

The article was submitted 19.07.2021; received in revised form 30.09.2021; approved and accepted for publication after reviewing 07.02.2022.

Научная статья

УДК 669.018.44

DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-43-51

ПРИЧИНЫ ОБРАЗОВАНИЯ МИКРОТРЕЩИН И СНИЖЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В ИЗДЕЛИЯХ ИЗ НИКЕЛЕВЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ СЛС (обзор)Д.А. Мовенко¹, С.В. Шуртаков¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Выполнен обзор научно-технических литературных данных о механизме образования микротрещин в изделиях из никелевых жаропрочных сплавов, изготовленных селективным лазерным сплавлением, и методах снижения их содержания. Показано, что микротрещины вызваны термическими напряжениями из-за температурного градиента и препятствия усадке верхних слоев. Установлено, что для снижения трещинообразования эффективно использовать оптимальные параметры технологического процесса (мощность лазера, стратегия сканирования, подогрев платформы построения) в сочетании с модификацией химического состава сплава с целью повышения его предела прочности.

Ключевые слова: селективное лазерное сплавление, аддитивное производство, высокоскоростная кристаллизация, микротрещины, никелевые жаропрочные сплавы, растворная электронная микроскопия, микроструктура, термическое напряжение, термостойкость, сопротивление тепловому удару, предел прочности

Для цитирования: Мовенко Д.А., Шуртаков С.В. Причины образования микротрещин и снижение плотности их распределения в изделиях из никелевых жаропрочных сплавов, изготовленных методом СЛС (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 2 (67). Ст. 04. URL: <http://www.journal.viam.ru>. DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-43-51.

Scientific article

MICRO-CRACK FORMATION AND CONTROLLING IN NICKEL SUPERALLOYS PROCESSED BY SELECTIVE LASER MELTING (review)D.A. Movenko¹, S.V. Shurtakov¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. A review of the micro-crack formation mechanism in SLM nickel superalloys and methods for reducing crack density is performed. It is shown that micro-cracks are caused by thermal stresses due to the temperature gradient and shrinkage of the upper layers. The effective method for micro-crack reducing includes using the optimal parameters of the technological process (laser power, scanning strategy, build platform heating) in combination with the modification of the alloy chemical composition in order to increase the ultimate tensile stress.

Keywords: selective laser melting, additive manufacturing, rapid solidification, micro-cracking, nickel superalloys, electron microscopy, microstructure, thermal stress, thermal stability, thermal shock resistance, ultimate tensile strength

For citation: Movenko D.A., Shurtakov S.V. Micro-crack formation and controlling in nickel superalloys processed by selective laser melting (review). Aviation materials and technologies, 2022, no. 2 (67), paper no. 04. Available at: <http://www.journal.viam.ru>. DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-43-51.

Введение

Метод селективного лазерного сплавления (СЛС) металлических порошков позволяет изготавливать детали высокой сложности с минимальными отходами сырья. Это особенно актуально для производства изделий из никелевых жаропрочных сплавов, применяемых в аэрокосмической промышленности [1–7]. Одной из основных проблем, препятствующих широкому использованию СЛС, является нарушение целостности синтезируемых изделий вследствие возникновения в них остаточных напряжений и микротрещин. Некоторые жаропрочные никелевые сплавы зарегистрированы как особенно чувствительные к микротрещинам на основании данных об их свариваемости [8]. В действительности количество сплавов, подверженных образованию трещин при СЛС, может превышать то, о котором сообщается в открытом доступе. В связи с этим понимание причин образования микротрещин и пути борьбы с ними представляют интерес при производстве методом СЛС изделий из никелевых жаропрочных сплавов.

Термические напряжения и микротрещины

В работе [9] возникновение термических остаточных напряжений в деталях, изготовленных методом СЛС, связывают с действием двух механизмов: температурного градиента и усадки. В соответствии с первым механизмом быстрый нагрев верхнего слоя в сочетании с относительно низкой теплопроводностью материала создает высокий температурный градиент. Увеличение в объеме верхнего слоя сдерживается значительно более холодным нижним слоем, что может приводить к упругой деформации сжатия верхнего слоя. Однако при повышении температуры предел текучести верхнего слоя снижается, что способствует его пластическому сжатию. Охлаждение пластически сжатого верхнего слоя приводит к его усадке, вызывая изгиб по направлению к источнику лазера и тем самым создавая растягивающее напряжение в направлении построения. Согласно второму механизму при охлаждении и затвердевании расплавленного верхнего слоя происходит его усадка, которая сдерживается более холодным нижележащим слоем материала, вызывая растягивающее напряжение в верхнем слое и сжимающее – в нижнем слое.

Оба механизма могут привести к снятию напряжения вследствие разрушения, если величина растягивающего напряжения в определенной точке при определенной температуре превышает предел прочности твердого материала. В этом случае разрушение будет носить характер горячего растрескивания и его не следует путать с растрескиванием при кристаллизации/ликвации, которое является результатом формирования легкоплавкой эвтектической фазы или жидкой пленки на границах зерен [10].

Термостойкость и сопротивление тепловому удару

В работе [11] высказано предположение о том, что технологичность металлических изделий зависит от двух показателей эффективности: термостойкости и сопротивления тепловому удару. Термостойкость характеризует способность материала деформироваться при заданных параметрах нагрева и геометрических размерах изделий и описывается показателем эффективности k/α , где k – теплопроводность; α – коэффициент теплового расширения. Сопротивление тепловому удару характеризует способность материала противостоять образованию трещин в результате изменения температуры при заданных параметрах нагрева и геометрических размерах детали. Предполагается, что удовлетворительная термостойкость характеризуется минимальной деформацией, поэтому предпочтительно увеличивать до предельного значения соотношения k/α . Для удовлетворительного сопротивления тепловому удару необходимо, чтобы величина этого сопротивления была максимальной в соответствии с уравнением

$$\tau = \frac{\sigma_b \cdot k \cdot (1 - \nu)}{E \cdot \alpha}, \quad (1)$$

где σ_b – предел прочности; ν – коэффициент Пуассона; E – модуль упругости. (Обычно в уравнении (1) вместо предела прочности используют предел текучести, поскольку желательно, чтобы материал не деформировался пластически. Однако для анализа трещинообразования величина предела прочности более актуальна.)

В работе [12] указано, что величина α обратно пропорциональна величине E , поэтому знаменатель в формуле (1) становится неэффективным. Это также означает, что при повышении термостойкости может снизиться модуль упругости и механическая прочность сплава. Поэтому целесообразно вместо двух отдельных показателей эффективности рассматривать склонность сплава к растрескиванию χ , которая зависит от отношения τ/σ_{TS} , где σ_{TS} – термическое напряжение; ΔT – изменение температуры:

$$\sigma_{TS} = E \cdot \alpha \cdot \Delta T. \quad (2)$$

Таким образом, для сопротивления металла горячему растрескиванию должно выполняться неравенство $\sigma_b > \sigma_{TS}$ и, следовательно, величина χ должна быть больше единицы.

Высокоскоростная кристаллизация и микроструктура

Процесс СЛС можно сравнить с лазерной обработкой поверхности (лазерное плакирование), при которой происходит быстрое движение источника тепла высокой энергии со скоростью V_b . При высокоскоростной кристаллизации микроструктура определяется скоростью перемещения фронта кристаллизации V_s и скоростью охлаждения [13]. При лазерной обработке поверхности значение V_s увеличивается от нуля в основании ванны расплава до V_b на поверхности в соответствии с соотношением $V_s = V_b \cdot \cos\theta$, где θ – угол между скоростями V_s и V_b (рис. 1). Для СЛС скорость сканирования составляет 0,1–1 м/с, а значит, максимальная скорость перемещения фронта кристаллизации может стремиться к этим же значениям.

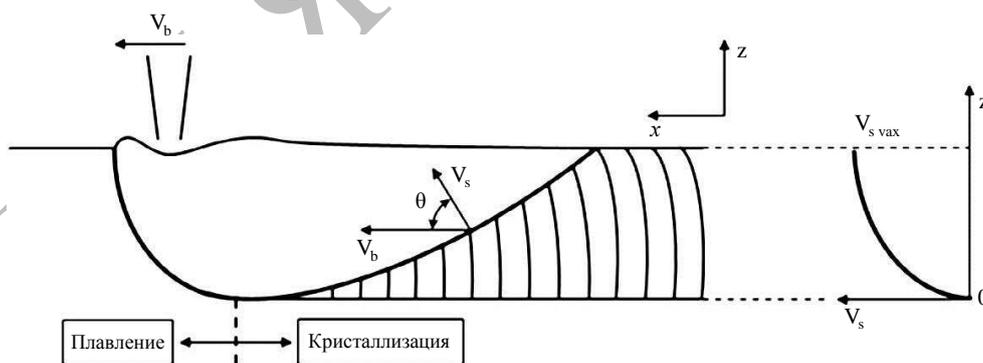


Рис. 1. Формирование ванны расплава при лазерной обработке поверхности с высокой скоростью сканирования [14]: V_b – скорость сканирования; V_s – скорость перемещения фронта кристаллизации

Условия кристаллизации при лазерной обработке поверхности в большинстве случаев приводят к столбчатому (направленному) росту дендритов [13, 14]. При высоком температурном градиенте дендриты формируются в направлении, параллельном тепловому потоку, и, соответственно, перпендикулярно границе раздела «ванна расплава/твердое тело». При СЛС происходит эпитаксиальное выращивание дендритов,

поскольку каждый слой повторно уплотняет большую часть предыдущего, что приводит к выходу дендритов за пределы нескольких слоев. Ориентация дендритов поддерживается наличием подложки, создающей мощный тепловой поток, параллельный и отрицательный по отношению к направлению построения. Все это приводит к появлению вытянутых столбчатых зерен, ориентированных в направлении построения (ось z) [15, 16].

С учетом вышеприведенных условий кристаллизации можно прогнозировать, что $V_s \geq D_i/\delta$, где D_i – коэффициент диффузии растворенного элемента, $\text{м}^2/\text{с}$, а δ – ширина границы раздела, м . Таким образом, условия высокоскоростной кристаллизации способствуют захвату растворенных веществ твердым раствором, что приводит к его пересыщению, а значит, сопротивление сплавляемого материала тепловому удару τ в уравнении (1) можно повысить путем упрочнения твердого раствора [17].

Снижение плотности микротрещин

Плотность распределения микротрещин и величина термических напряжений могут быть снижены путем управления параметрами лазерного сканирования и нагреваемых платформ. Известно, что энергетическая плотность оказывает влияние преимущественно на пористость синтезированных образцов, в то время как плотность распределения трещин в большей степени зависит от мощности лазера. Согласно модели, предложенной в работе [18], температурный профиль зависит от мощности лазера значительно больше, чем от скорости потока лазерного излучения. В соответствии с механизмом образования температурного градиента, более высокие его значения приводят к увеличению термического напряжения, а следовательно, к более интенсивному образованию трещин [9].

В работе [19] исследовали влияние стратегии сканирования на растрескивание сплава René 104 и выяснили, что наибольшее количество трещин наибольшей длины образуется в местах слияния ванн расплава (рис. 2). Увеличение зон перекрытия (overlapping zone) при выборе типа штриховки приводит к наложению зон термического влияния, вследствие чего растут остаточные напряжения и увеличиваются количество и размер трещин. Таким образом, в образцах, сканированных «змейкой» (snake scanning), установлены наибольшая относительная плотность изготовленных образцов и наименьшее количество трещин, по сравнению со штриховкой типа «полосы с перегородками» (stripe partition scanning) и «шахматной» штриховкой (chessboard partition scanning). При этом авторы работы [19] отмечают нецелесообразность определения количественной взаимосвязи между плотностью трещин и измеренными остаточными напряжениями, так как растрескивание приводит к частичному их снятию, и данные о величине остаточных напряжений и плотности трещин не согласуются между собой.

В работе [20] исследовали структуру легированного ниобием и молибденом сплава Inconel 625, изготовленного методом СЛС. На краях микротрещин обнаружили мелкодисперсные выделения легкоплавкой эвтектики ($\gamma + L$), где L – фаза Лавеса ($\text{Ni, Fe, Cr}_2(\text{Nb, Mo})$). Авторы предполагают, что выделения эвтектики являются концентраторами напряжений и предлагают рассмотреть механизм, согласно которому трещины образуются при высокой температуре, напряжения снимаются и рост трещин останавливается. В это время сплав быстро охлаждается, а увеличение значений σ_v предотвращает дальнейший рост трещин. Поэтому их размер не превышает 100 $\mu\text{м}$. Трещины обнаружили также на границах зерен, где и наблюдалась повышенная концентрация ниобия и молибдена. Для снижения плотности трещин использовали подогрев платформы построения до 300 $^\circ\text{C}$. При этом величина растягивающих напряжений уменьшилась с 396 до 160 МПа, а также наблюдались малочисленные, не сообщающиеся между собой трещины длиной не более 10 $\mu\text{м}$.

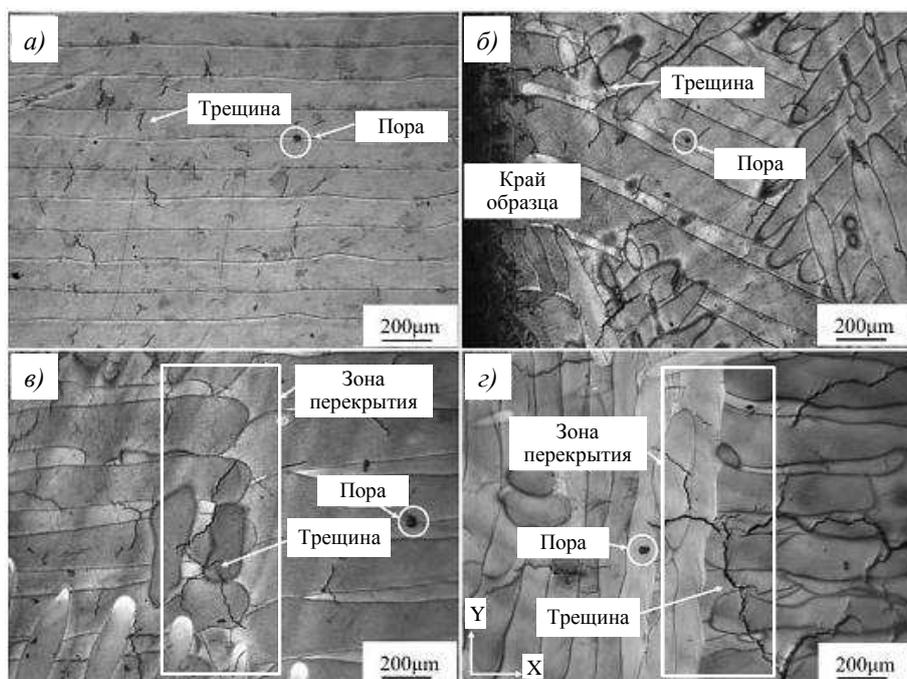


Рис. 2. Изображения микроструктуры образцов из сплава René 104 [19], изготовленного методом селективного лазерного сплавления, в плоскости X–Y: *а* – стратегия сканирования «змейка»; *б* – слияние ванн расплава на краю образца, изготовленного «змейкой»; *в* – зона перекрытия ванны расплава в образце, изготовленном «полосами с перегородками»; *г* – зона перекрытия ванны расплава в образце, изготовленном «шахматной» штриховкой

Последующую после СЛС обработку металла, такую как отжиг или горячее изостатическое прессование (ГИП), часто используют для повышения механических свойств за счет оптимизации микроструктуры и удаления трещин. В работе [21] проводили отжиг и ГИП образцов из сплава Hastelloy X, изготовленных СЛС, при температуре 1450 К, т. е. в диапазоне температур рекристаллизации. Показано, что отжиг приводит к значительному снижению значений предела текучести, что авторы связывают с аннигиляцией дислокаций при рекристаллизации. При этом плотность трещин после отжига не уменьшилась. Напротив, ГИП эффективно для устранения технологических дефектов, в том числе микротрещин. Применение ГИП приводит к значительному увеличению значений равномерного относительного удлинения (с 13 до 20 %) и предела прочности (с 965 до 1045 МПа) при сохранении умеренно высоких значений предела текучести. Увеличение значений предела прочности авторы связывают с выделением после ГИП на границах зерен σ -фазы и карбидов $M_{23}C_6$.

В ряде исследований отмечается, что для решения задачи уменьшения плотности распределения микротрещин требуется оптимизация состава синтезируемого материала. В работе [8] изучали влияние второстепенных элементов (в частности, кремния и марганца) на склонность к растрескиванию образцов из жаропрочного никелевого сплава, изготовленного СЛС. Авторы предположили, что ликвация кремния и марганца к границам зерен может приводить к образованию ослабленных/хрупких фаз, тем самым увеличивается вероятность образования микротрещин. В работе [22] установлено, что ликвация кремния и марганца является основным фактором образования трещин в сварных швах жаропрочного никелевого сплава, выполненных газовой сваркой. В то же время в работе [17] этот тезис опровергается по причине того, что условия высокоскоростной кристаллизации будут препятствовать диффузии растворенных веществ.

В исследованных в работе [17] образцах из сплава Hastelloy X (0,48 % (по массе) Mn; 0,32 % (по массе) Si) не обнаружено ни выделения вторичных фаз, ни ликвации каких-либо элементов к границам зерен.

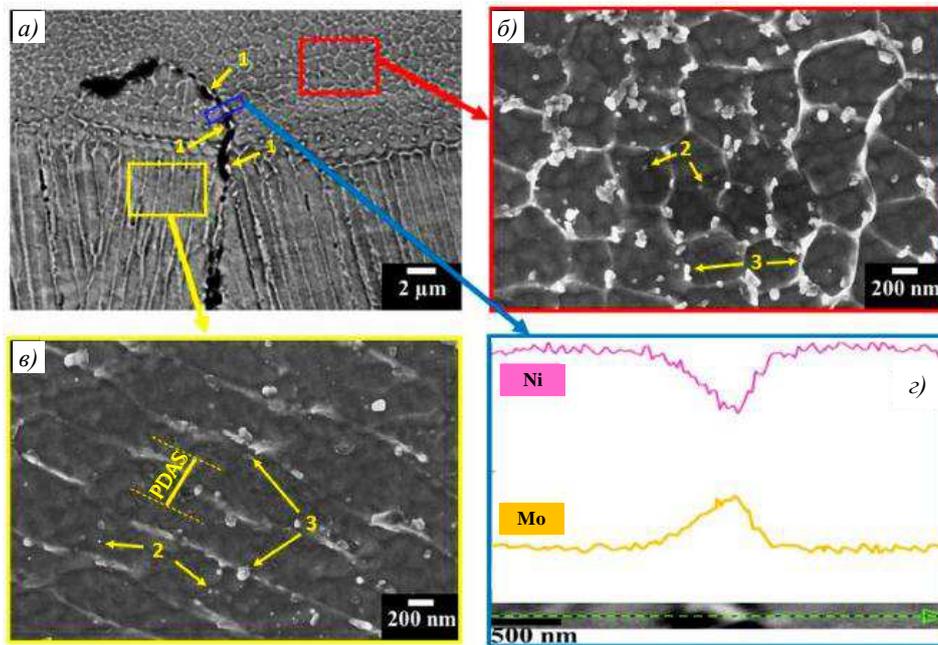


Рис. 3. Изображения микроструктуры образца из сплава Hastelloy X [23], изготовленного методом селективного лазерного сплавления: *a* – мелкие равноосные и столбчатые дендриты, межзеренная трещина и карбиды на ее краях (обозначены 1); равноосные (*б*) и столбчатые (*в*) дендриты с субмикронным расстоянием между осями дендритов первого порядка (PDAS), глобулярные и вытянутые карбиды (обозначены 2 и 3); *г* – анализ элементного состава по линии, проведенной через трещину на рис. 3, *a*

В работе [23] исследовали сплав Hastelloy X и обнаружили присутствие карбидов на основе молибдена вдоль трещин, расположенных на границах равноосных и столбчатых зерен (рис. 3). По мнению авторов, при кристаллизации металла элементы с высокой склонностью к ликвации (Mo, W, C, Si) перемещаются из дендритов в междендритные области и на границы зерен. Кроме того, металл подвержен большому количеству термоциклов, состоящих из нескольких переплавов, что может способствовать образованию еще большего количества карбидов. Высокая скорость кристаллизации приводит к образованию метастабильных карбидов M_nC_m , которые превращаются в стабильные карбиды M_6C и $M_{12}C$ в процессе термообработки. Таким образом, в работе [23] делается вывод о том, что образование трещин происходит в результате сочетания локального воздействия на металл межкристаллитных карбидов и высоких термических напряжений. Модификация химического состава сплава Hastelloy X, по мнению авторов, является одним из основных подходов для изготовления методом СЛС металлических изделий без трещин.

Устранить проблему трещинообразования исключительно с помощью управления технологическим процессом не представляется возможным. В работе [17] приводятся данные о том, что стойкость синтезируемого металла к растрескиванию может быть повышена за счет увеличения концентрации атомов замещения, упрочняющих твердый раствор. С этой целью в составе сплава Hastelloy X увеличили концентрацию вольфрама (с 0,56 до 1,05 % (по массе)), кобальта (с 1,04 до 1,77 % (по массе)), молибдена (с 9,0 до 9,4 % (по массе)) и хрома (с 21,3 до 21,8 % (по массе)), а также снизили

концентрацию железа (с 19,5 до 18,6 % (по массе)) и марганца (с 0,48 до 0,22 % (по массе)) в допускаемых спецификацией пределах. Увеличение концентрации упрочняющих элементов позволило существенно снизить плотность распределения микротрещин (на 65 %) и увеличить предел текучести и предел прочности при температуре 760 °С. При этом изменение химического состава металла не оказало существенного влияния на величину коэффициента теплового расширения.

Заключения

Микротрещины в деталях, изготовленных методом СЛС, формируются вследствие растягивающих напряжений, возникающих при усадке металла в процессе охлаждения.

Из контролируемых параметров процесса СЛС наибольшее влияние на плотность распределения трещин в металлических изделиях оказывают мощность лазера, стратегия сканирования и температура платформы построения. Управление этими параметрами способно снизить температурный градиент и, соответственно, уменьшить термические напряжения.

Для сопротивления металла образованию трещин предел прочности должен превышать термическое напряжение. Стойкость металлических изделий к растрескиванию может быть улучшена путем увеличения концентрации упрочняющих твердый раствор атомов замещения в кристаллической решетке (таких как хром, молибден и вольфрам) и, как следствие, увеличения предела прочности металла.

Список источников

1. Каблов Е.Н., Евгенов А.Г., Мазалов И.С., Шуртаков С.В., Зайцев Д.В., Прагер С.М. Эволюция структуры и свойств высокохромистого жаропрочного сплава ВЖ159, полученного методом селективного лазерного сплавления. Ч. I // *Материаловедение*. 2019. № 3. С. 9–17.
2. Каблов Е.Н., Евгенов А.Г., Мазалов И.С., Шуртаков С.В., Зайцев Д.В., Прагер С.М. Эволюция структуры и свойств высокохромистого жаропрочного сплава ВЖ159, полученного методом селективного лазерного сплавления. Ч. II // *Материаловедение*. 2019. № 4. С. 9–15.
3. Каблов Е.Н., Евгенов А.Г., Мазалов И.С., Шуртаков С.В., Зайцев Д.В., Прагер С.М. Структура и свойства синтезированных методом селективного лазерного сплавления сплавов ЭП648 и ВЖ159 после имитационных отжигов // *Материаловедение*. 2020. № 6. С. 3–10.
4. Оспенникова О.Г., Наприенко С.А., Медведев П.Н., Зайцев Д.В., Рогалев А.М. Особенности формирования структурно-фазового состояния сплава ЭП648 при селективном лазерном сплавлении // *Труды ВИАМ*. 2021. № 8 (102). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 22.09.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-8-3-11.
5. Евгенов А.Г., Базылева О.А., Головлев Н.А., Зайцев Д.В. Особенности структуры и свойства сплавов на основе интерметаллида Ni₃Al, полученных методом СЛС // *Труды ВИАМ*. 2018. № 12 (72). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 22.09.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-25-36.
6. Прагер С.М., Солодова Т.В., Татаренко О.Ю. Исследование механических свойств и структуры образцов, полученных методом селективного лазерного сплавления (СЛС) из сплава ВЖ159 // *Труды ВИАМ*. 2017. № 11 (59). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 22.09.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-11-1-1.
7. Назаркин Р.М., Петрушин Н.В., Рогалев А.М. Структурно-фазовые характеристики сплава ЖС32-ВИ, полученного методами направленной кристаллизации, гранульной металлургии и селективного лазерного сплавления // *Труды ВИАМ*. 2017. № 2 (50). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 22.09.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-2-2-2.
8. Tomus D., Jarvis T., Wu X. et al. Controlling the microstructure of Hastelloy X components manufactured by selective laser melting // *Physics Procedia*. 2013. No. 41. P. 816–820.
9. Mercelis P., Kruth J.-P. Residual stresses in selective laser sintering and selective laser melting // *Rapid Prototyping Journal*. 2006. No. 12 (5). P. 254–265.
10. Zhong M., Sun H., Liu W. et al. Boundary liquation and interface cracking characterization in laser deposition of Inconel 738 on directionally solidified Ni-based superalloy // *Scripta Materialia*. 2005. No. 53 (2). P. 159–164.

11. Hunt J., Derguti F., Todd I. Selection of steels suitable for additive layer manufacturing // *Iron-making Steelmaking*. 2014. No. 41 (4). P. 254–256.
12. Toda-Caraballo I., Galindo-Nava E.I., Rivera-Dí'azdel-Castillo P.E.J. Unravelling the materials genome: symmetry relationships in alloy properties // *Alloys Compound Journal*. 2013. No. 566. P. 217–228.
13. Kurz W., Trivedi R. Rapid solidification processing and microstructure formation // *Material Science Engineering*. 1994. Vol. 179–180. Part 1. P. 46–51.
14. Gremaud M., Carrard M., Kurz W. The microstructure of rapidly solidified AlFe alloys subjected to laser surface treatment // *Acta Materialia*. 1990. No. 38 (12). P. 2587–2599.
15. Amato K. Comparison of microstructures and properties for a Ni-base superalloy (Alloy 625) fabricated by electron beam melting // *Journal of Materials Science Research*. 2012. No. 2 (1). P. 3–41.
16. Rickenbacher L. High temperature material properties of IN738LC processed by selective laser melting (SLM) technology // *Rapid Prototyping Journal*. 2013. No. 19 (4). P. 282–290.
17. Harrison N.J., Todd I., Mumtaz K. Reduction of micro-cracking in nickel superalloys processed by Selective Laser Melting: A fundamental alloy design approach // *Acta Materialia*. 2015. No. 94. P. 59–68.
18. Rosenthal D. The theory of moving sources of heat and its application to metal treatments // *Transactions ASME*. 1946. No. 68. P. 849–866.
19. Peng K., Duan R., Liu Z. et al. Cracking Behavior of René 104 Nickel-Based Superalloy Prepared by Selective Laser Melting Using Different Scanning Strategies // *Materials*. 2020. No. 13 (9). P. 1–13.
20. Shuai L., Wei Q., Shi Y. et al. Micro-crack formation and controlling of Inconel 625 parts fabricated by selective laser melting // *Proceedings of the 27th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium – An Additive Manufacturing Conference*. 2016. P. 520–529.
21. Wang H., Chen L., Dovggy B. et al. Micro-cracking, microstructure and mechanical properties of Hastelloy-X alloy printed by laser powder bed fusion: as-built, annealed and HIP // *Additive Manufacturing*. 2021. No. 39. P. 1–34.
22. Savage W.F., Krantz B.M. Microsegregation in autogenous Hastelloy X welds // *Welding Journal*. 1971. No. 50 (7). P. 292–303.
23. Marchese G., Basile G., Bassini E. et al. Study of the Microstructure and Cracking Mechanisms of Hastelloy X Produced by Laser Powder Bed Fusion // *Materials*. 2018. No. 11 (1). P. 1–12.

References

1. Kablov E.N., Evgenov A.G., Mazalov I.S., Shurtakov S.V., Zaitsev D.V., Prager S.M. The evolution of the structure and properties of a high-grown heat-resistant alloy VL159 obtained by the method of selective laser fusion. Part I. *Materialovedenie*, 2019, no. 3, pp. 9–17.
2. Kablov E.N., Evgenov A.G., Mazalov I.S., Shurtakov S.V., Zaitsev D.V., Prager S.M. The evolution of the structure and properties of a high-grown heat-resistant alloy VL159 obtained by the method of selective laser fusion. Part II. *Materialovedenie*, 2019, no. 4, pp. 9–15.
3. Kablov E.N., Evgenov A.G., Mazalov I.S., Shurtakov S.V., Zaitsev D.V., Prager S.M. The structure and properties of the selective laser laser rafting method EP648 and VH159 after simulation annealing. *Materialovedenie*, 2020, no. 6, pp. 3–10.
4. Ospennikova O.G., Naprienko S.A., Medvedev P.N., Zaitsev D.V., Rogalev A.M. Features of the formation of the structural-phase state of the EP648 alloy during selective laser manufacture. *Trudy VIAM*, 2021, no. 8 (102), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 22, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-8-3-11.
5. Evgenov A.G., Bazyleva O.A., Golovlev N.A., Zaitsev D.V. Features of structure and property of alloys on the basis of Ni₃Al intermetallic compound, half-scientists method SLM. *Trudy VIAM*, 2018, no. 12 (72), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 22, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-25-36.
6. Prager S.M., Solodova T.V., Tatarenko O.Yu. Research of mechanical properties and microstructure of samples obtained by SLS from metal powder composition of VZh159 alloy. *Trudy VIAM*, 2017, no. 11 (59), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 22, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-11-1-1.

7. Nazarkin R.M., Petrushin N.V., Rogalev A.M. The structure and phase characteristics of ZhS32-VI alloy manufactured by directional solidification, granular metallurgy and selective laser melting. Trudy VIAM, 2017, no. 2 (50), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 22, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-2-2-2.
8. Tomus D., Jarvis T., Wu X. et al. Controlling the microstructure of Hastelloy X components manufactured by selective laser melting. Physics Procedia, 2013, no. 41, pp. 816–820.
9. Mercelis P., Kruth J.-P. Residual stresses in selective laser sintering and selective laser melting. Rapid Prototyping Journal, 2006, no. 12 (5), pp. 254–265.
10. Zhong M., Sun H., Liu W. et al. Boundary liquation and interface cracking characterization in laser deposition of Inconel 738 on directionally solidified Ni-based superalloy. Scripta Materialia, 2005, no. 53 (2), pp. 159–164.
11. Hunt J., Derguti F., Todd I. Selection of steels suitable for additive layer manufacturing. Ironmaking Steelmaking, 2014, no. 41 (4), pp. 254–256.
12. Toda-Caraballo I., Galindo-Nava E.I., Rivera-Díazdel-Castillo P.E.J. Unravelling the materials genome: symmetry relationships in alloy properties. Alloys Compound Journal, 2013, no. 566, pp. 217–228.
13. Kurz W., Trivedi R. Rapid solidification processing and microstructure formation. Material Science Engineering, 1994, vol. 179–180, part 1, pp. 46–51.
14. Gremaud M., Carrard M., Kurz W. The microstructure of rapidly solidified AlFe alloys subjected to laser surface treatment. Acta Materialia, 1990, no. 38 (12), pp. 2587–2599.
15. Amato K. Comparison of microstructures and properties for a Ni-base superalloy (Alloy 625) fabricated by electron beam melting. Journal of Materials Science Research, 2012, no. 2 (1), pp. 3–41.
16. Rickenbacher L. High temperature material properties of IN738LC processed by selective laser melting (SLM) technology. Rapid Prototyping Journal, 2013, no. 19 (4), pp. 282–290.
17. Harrison N.J., Todd I., Mumtaz K. Reduction of micro-cracking in nickel superalloys processed by Selective Laser Melting: A fundamental alloy design approach. Acta Materialia, 2015, no. 94, pp. 59–68.
18. Rosenthal D. The theory of moving sources of heat and its application to metal treatments. Transactions ASME, 1946, no. 68, pp. 849–866.
19. Peng K., Duan R., Liu Z. et al. Cracking Behavior of René 104 Nickel-Based Superalloy Prepared by Selective Laser Melting Using Different Scanning Strategies. Materials, 2020, no. 13 (9), pp. 1–13.
20. Shuai L., Wei Q., Shi Y. et al. Micro-crack formation and controlling of Inconel 625 parts fabricated by selective laser melting. Proceedings of the 27th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium – An Additive Manufacturing Conference, 2016, pp. 520–529.
21. Wang H., Chen L., Dovgvy B. et al. Micro-cracking, microstructure and mechanical properties of Hastelloy-X alloy printed by laser powder bed fusion: as-built, annealed and HIP. Additive Manufacturing, 2021, no. 39, pp. 1–34.
22. Savage W.F., Krantz B.M. Microsegregation in autogenous Hastelloy X welds. Welding Journal, 1971, no. 50 (7), pp. 292–303.
23. Marchese G., Basile G., Bassini E. et al. Study of the Microstructure and Cracking Mechanisms of Hastelloy X Produced by Laser Powder Bed Fusion. Materials, 2018, no. 11 (1), pp. 1–12.

Информация об авторах

Мовенко Дмитрий Александрович, старший научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Шуртаков Сергей Викторович, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Dmitry A. Movenko, Senior Researcher, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Sergej V. Shurtakov, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 12.10.2021; одобрена и принята к публикации после рецензирования 20.10.2021.

The article was submitted 12.10.2021; approved and accepted for publication after reviewing 20.10.2021.

Научная статья

УДК 621.791.722

DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-52-62

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ТИТАНОВОГО СПЛАВА VT22M

В.А. Крохина¹, С.В. Путырский¹, М.С. Грибков¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Представлены результаты исследования структуры и механических свойств сварных соединений из сплава VT22M. Исследования проводили после электронно-лучевой сварки образцов разной толщины и по различным режимам (расположение луча – горизонтальное и вертикальное). Проведен неразрушающий контроль, исследована макро- и микроструктура, механические свойства при растяжении и ударная вязкость, проведены испытания на малоцикловую усталость. Результаты механических испытаний показали, что для всех опробованных режимов сварки после проведения термической обработки обеспечивается прочность сварного соединения $\sigma_{в.св} \geq 0,93\sigma_{в}$.

Ключевые слова: высокопрочный титановый сплав, электронно-лучевая сварка, макро-структура, механические свойства, микроструктура, малоцикловая усталость

Для цитирования: Крохина В.А., Путырский С.В., Грибков М.С. Исследование структуры и механических свойств сварных соединений из титанового сплава VT22M // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 2 (67). Ст. 05. URL: <http://www.journal.viam.ru>. DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-52-62.

Scientific article

ANALYSIS OF STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF WELDED JOINT FROM TITANIUM ALLOY VT22M

V.A. Krokhina¹, S.V. Putyrskiy¹, M.S. Gribkov¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. The results of a study of the structure and mechanical properties of welded joints made of VT22M alloy are presented. The studies were carried out after electron beam welding of samples of different thicknesses and according to different modes (the location of the beam is horizontal and vertical). Non-destructive testing was carried out, the macrostructure and microstructure, mechanical properties under tension and impact strength were investigated, tests for low-cycle fatigue were carried out. The results of mechanical tests showed that for all tested welding modes, after heat treatment, the strength of the welded joint $\sigma_{w.j.} \geq 0.93\sigma_{m.m.}$

Keywords: high-strength titanium alloy, electron beam welding, macrostructure, mechanical properties, microstructure, low cycle fatigue

For citation: Krokhina V.A., Putyrskiy S.V., Gribkov M.S. Analysis of structure and mechanical properties of welded joint from titanium alloy VT22M. Aviation materials and technologies, 2022, no. 2 (67), paper no. 05. Available at: <http://www.journal.viam.ru>. DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-52-62.

Введение

Значение титановых сплавов в современном самолетостроении неоспоримо велико. Благодаря общеизвестным преимуществам титановых сплавов, таким как высокая удельная прочность, жаропрочность при температурах до 600 °С, коррозионная стойкость в большинстве агрессивных сред и др., их применение при изготовлении деталей самолетов достигает 15 % от общей массы изделия [1–5].

При производстве конструкций из титановых сплавов одним из основных методов соединения является сварка. Наибольший интерес представляет электронно-лучевая сварка (ЭЛС), обладающая широкими технологическими возможностями: высокая концентрация энергии в луче, обеспечивающая получение сварных швов с минимальным размером зоны, подверженной термическому влиянию; большое отношение глубины к ширине расплавленной зоны; небольшая удельная энергия (при дуговой сварке при равных толщинах металла потребление энергии увеличивается в 5–7 раз), способствующая образованию узкого глубокого канала (по этому каналу луч проникает в глубину материала и вызывает его дальнейшее плавление и испарение, тем самым позволяя сваривать детали толщиной >100 мм за один проход) [6–9], а также позволяет осуществлять безинерционное управление источником нагрева (электронным пучком) и выполнять сварку швов сложного контура. По сравнению с дуговой и плазменной сваркой, в процессе которой нагревается поверхность, при ЭЛС нагрев осуществляется в самом веществе. Благодаря этому возможна сварка легко окисляющихся металлов и сплавов (окисидные пленки материала разрушаются и не препятствуют оплавлению кромок) [9, 10].

Однако существенной проблемой в технологии ЭЛС является устранение дефектов сварных соединений. Помимо существующих дефектов, таких как трещины, поры, непровары, повышенная твердость, рост зерен, дефектные сплавления, затопление расплавленного канала и т. д., при ЭЛС наблюдаются дефекты поверхности, неудовлетворительная геометрическая форма шва, разрывы материала, неблагоприятная структура, ухудшенные свойства и пустоты. В связи с этим применение данного метода сварки требует тщательного выбора режимов в зависимости от геометрических параметров сварного соединения [10, 11].

Проведенные исследования как российских, так и зарубежных ученых показывают, что в зависимости от класса титанового сплава, режима и скорости ЭЛС сварное соединение может обладать различным структурным и фазовым состоянием. Так, в работе [12] показано, что сварной шов, полученный ЭЛС, обладает структурой крупных первичных β -зерен, разбитых на тонкие пластины α -фазы, за счет чего обеспечиваются высокие твердость, пределы текучести и прочности, а разрушение при испытаниях происходит по основному металлу. В статьях [13–19] также представлены результаты исследований влияния различных режимов сварки и термической обработки на свойства. Поэтому необходимым является проведение исследований сварного соединения, образовавшегося при воздействии термического цикла сварки, а также комплекса физико-механических свойств, отличающихся от свойств основного металла.

В данной работе представлены результаты исследования структуры и механических свойств сварных соединений из сплава BT22M, который рекомендован для изготовления элементов конструкции планера и шасси. В свою очередь, многие элементы шасси в самолетах высокой грузоподъемности являются сварными (стойки, подкосы, коромысло и др.), и для применения электронно-лучевой сварки необходимо проведение исследований. Основная особенность сплава, относящегося к переходному типу, состоит в высокой чувствительности к термическому циклу сварки. При проведении исследований сварных соединений из сплава BT22M, выполненных по различным режимам ЭЛС, можно оценить их влияние на структуру и механические свойства [20–24].

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 9.2. «Материалы на основе титана с регламентированной β -структурой» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [25].

Материалы и методы

Для проведения исследований выбраны параметры сварных соединений ЭЛС – прямолинейные образцы толщиной 20, 30 и 40 мм; скорость сварки 25 и 40 м/ч; расположение луча – горизонтальное и вертикальное (рис. 1, табл. 1). Электронно-лучевую сварку выполняли на установке, оснащенной системой ЧПУ, позволяющей в процессе сварки задавать координаты перемещения электронно-лучевой пушки и технологические параметры процесса ЭЛС. Заготовки под сварку изготовлены из поковок титанового сплава ВТ22М. В процессе ЭЛС контролировали режим сварки, точность ведения электронного луча по стыку, формирование наружной поверхности сварного шва.

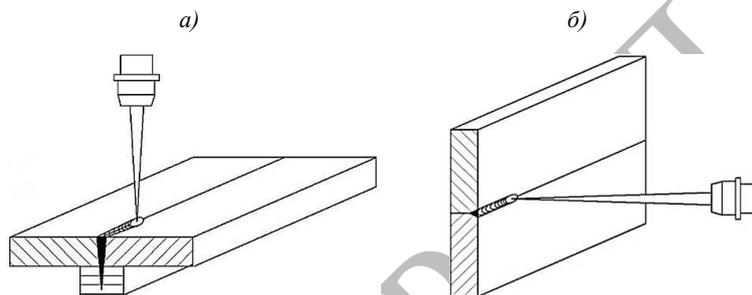


Рис. 1. Схемы сварки прямолинейных стыков вертикальным (а) и горизонтальным (б) электронным пучком

Таблица 1

Параметры электронно-лучевой сварки

Условный номер режима сварки	Толщина заготовки, мм	Скорость сварки, м/ч	Расположение электронного луча
1	20	25	Горизонтальное
2	20	40	
3	30	25	
4	30	40	
5	40	25	
6	40	40	
7	20	25	Вертикальное
8	20	40	
9	30	25	
10	30	40	
11	40	25	
12	40	40	

Внешний осмотр и измерения проводили на всех сварных образцах с лицевой и обратной сторон и в околошовной зоне на ширину не менее 20 мм. Критерием качественного результата ЭЛС считается отсутствие наружных дефектов в виде непроваров, прожогов, трещин, натеков металла, подрезов кромок, ослаблений шва, кратеров и др. Вышеуказанных дефектов на сварных швах не обнаружено.

После сварки проведен неразрушающий контроль (рентгенографический контроль) сварных соединений, который показал отсутствие дефектов в сварных швах.

Проведена термическая обработка в вакуумной печи по режиму: нагрев до температуры 820 ± 5 °С, выдержка; охлаждение с печью до температуры 750 ± 5 °С

с заданной скоростью, выдержка; охлаждение с печью при рабочем вакууме до комнатной температуры с заданной скоростью; нагрев до температуры 560 ± 5 °С, выдержка; охлаждение с печью при рабочем вакууме. Режимы термической обработки для исследуемых сварных образцов разных толщин были одинаковыми. Для обеспечения полного прогрева отсчет времени выдержки начинался после достижения заданной температуры термопарой, установленной на наиболее массивном образце.

Испытания на растяжение проводили по ГОСТ 1497–84, на ударный изгиб – в соответствии с ГОСТ 9454–78, на определение малоциклового усталости – по ГОСТ 25.502–79. Исследования микроструктуры выполняли на оптическом микроскопе Olympus GX51.

Результаты и обсуждение

Проведена оценка геометрических параметров литой зоны сварных швов на макрошлифах, изготовленных непосредственно после сварки. Результаты измерений представлены на рис. 2.

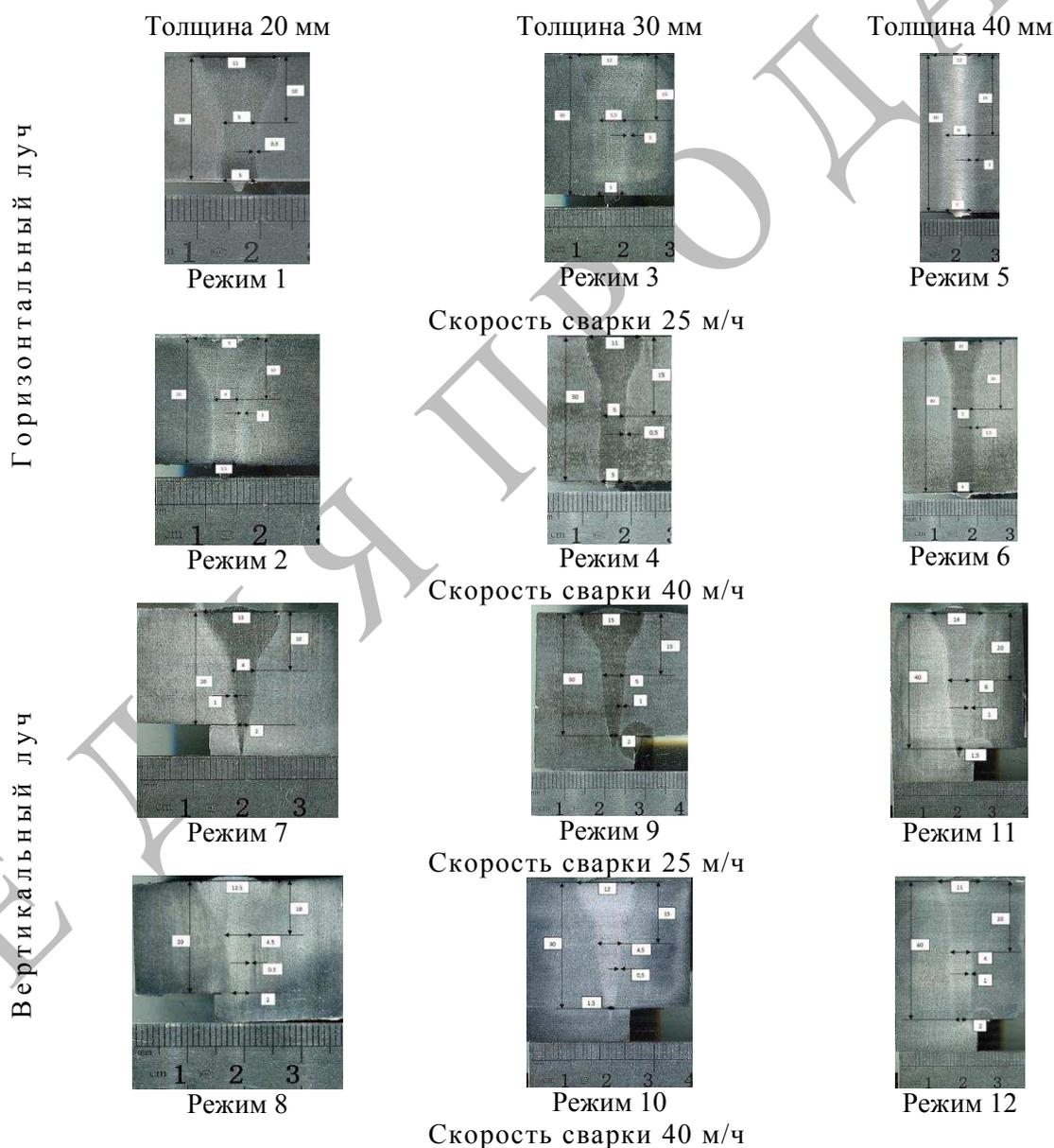


Рис. 2. Макроструктуры сварных соединений прямолинейных сварных образцов толщиной 20, 30 и 40 мм

В результате визуального контроля исследуемых плоскостей макрошлифов дефектов сварного шва (трещин и пор) не обнаружено. Общий фон макроструктуры основного металла характеризуется матовой тональностью, области с отличающимся фоном травимости отсутствуют. Макроструктура основного металла сварных образцов соответствует 2–3 баллу десятибалльной шкалы по инструкции ПИ 1.2.785–2009.

По геометрическим параметрам литой зоны сварных швов выявлено, что швы, выполненные ЭЛС в нижнем положении (вертикальным лучом), имеют узкую клиновидную форму проплавления. Кристаллизация металла шва происходит в особых условиях: кристаллиты, растущие навстречу друг другу, располагаются практически в одной горизонтальной плоскости и встречаются по оси шва. При сварке горизонтальным лучом сварные швы имеют цилиндрическую форму, т. е. приблизительно одинаковы по ширине. Характер кристаллизации при сварке горизонтальным лучом аналогичен кристаллизации при сварке вертикальным лучом – кристаллиты растут в направлении, перпендикулярном кромкам основного материала.

Результаты исследования механических свойств сварных соединений (средние значения) после вакуумной термической обработки по режиму ступенчатого отжига представлены в табл. 2.

Таблица 2

Свойства сварных соединений из сплава ВТ22М после сварки по различным режимам

Условный номер режима сварки	$\sigma_{в.св}$, МПа	δ , %	ψ , %	КСУ, кДж/м ²	$\sigma_{в.св}/\sigma_{в}$
1	1050	8,7	19,8	420	0,96
2	1070	8,75	23,0	475	0,98
3	1095	9,8	10,3	385	0,99
4	1055	11,7	20,75	435	0,96
5	1050	11,3	17,0	356,7	0,95
6	1060	9,9	23,0	300	0,97
7	1050	11,3	12,75	345	0,95
8	1055	10,4	23,0	360	0,96
9	1015	11,45	17,75	410	0,93
10	1055	10,45	22,75	430	0,96
11	1050	11,8	12,7	323,3	0,95
12	1053	11,2	18,3	390	0,96
Основной металл ($\sigma_{в}$)	1097	8,9	45,3	493,3	–

Результаты испытаний показывают, что для опробованных режимов сварки после проведения термической обработки обеспечивается прочность сварного соединения $\sigma_{в.св} \geq 0,93\sigma_{в}$.

Исследования микроструктуры проводили на металлографических шлифах. При микроанализе определяли микроструктуру металла шва, зоны термического влияния (ЗТВ) и основного металла (рис. 3).

Для всех режимов сварки микроструктура основного металла соответствует 1–2 типу шкалы по инструкции ПИ 1.2.785–2009. Микроструктура ЗТВ состоит из зон со структурой основного металла и переходной зоны с пластинчатой структурой. Микроструктура сварного шва представляет собой крупные первичные β -зерна, разбитые на колонии мелкодисперсной α -фазы. Микроструктура является типичной для сварных соединений из титанового сплава типа ВТ22М.

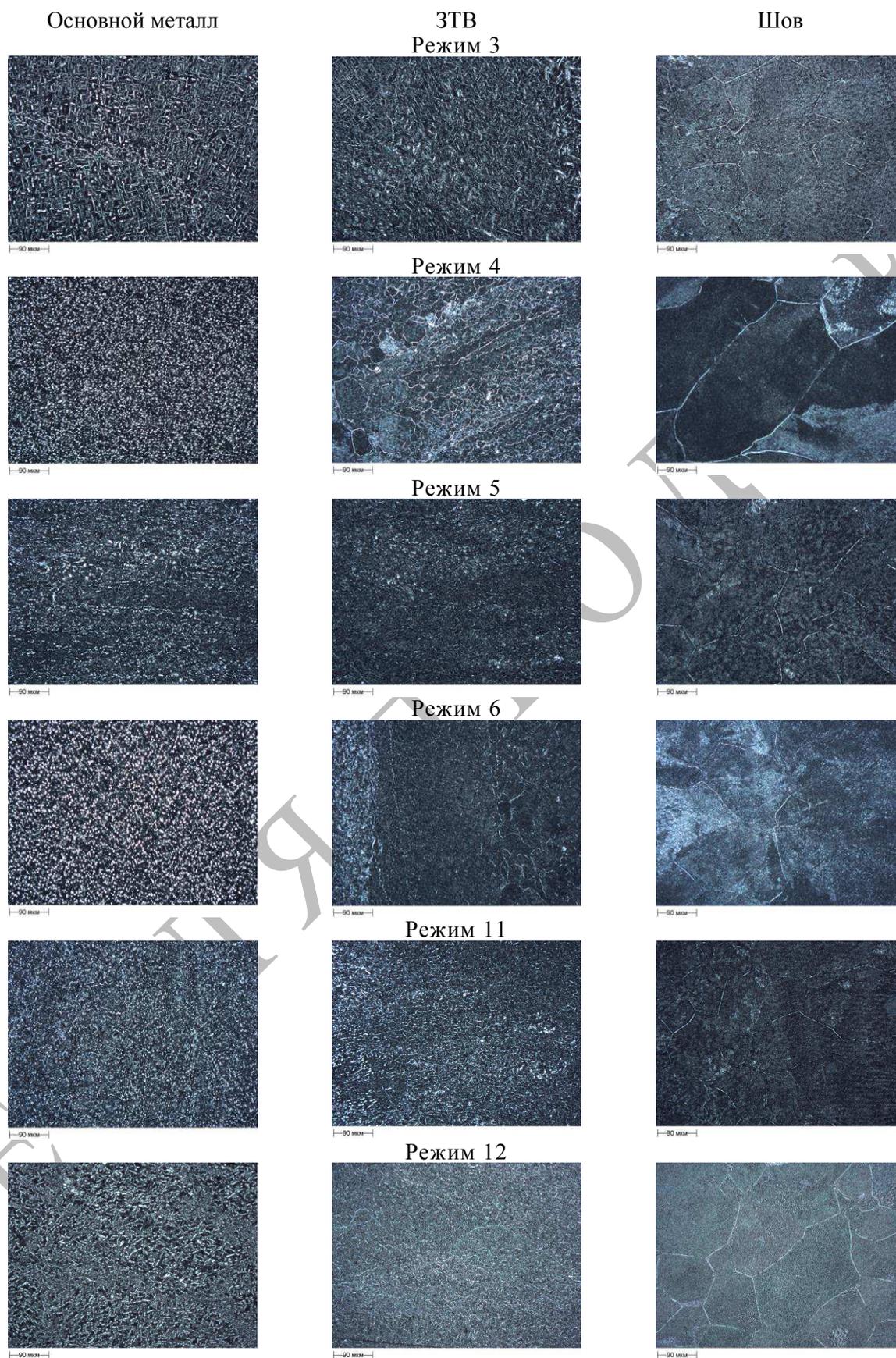


Рис. 3. Микроструктуры сварных соединений из сплава ВТ22М

Для исследования характеристик усталости на основании полученных результатов строения структуры и свойств сварных соединений выбраны режимы 2, 4 и 6.

Результаты испытаний сварных образцов на определение малоциклового усталости приведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты испытаний на малоцикловую усталость сварных образцов из сплава ВТ22М (средние значения). Параметры нагружения: частота $f = 40$ Гц, коэффициент асимметрии $R_\sigma = 0,1$, $\sigma_{\max} = 1000$ МПа

Условный номер режима сварки	Число циклов до разрушения
2	81 033
4	23 940
6	22 743

Установлено, что количество циклов при испытаниях сварных образцов на малоцикловую усталость достигает 22743 циклов.

Заключения

В процессе применения ЭЛС выявлено, что с увеличением толщины металла при сварке вертикальным электронным лучом процесс формирования шва усложняется из-за подтекания под луч жидкого металла. Условия формирования шва при вертикальном положении луча ведут к возрастанию тепловложений, что приводит к перегреву расплава и разбрызгиванию металла сварочной ванны. При ЭЛС изделий горизонтальным лучом рост значений прикладываемой мощности почти пропорционален глубине проплавления. С точки зрения оптимальной формы шва и минимизации тепловложения оптимальным вариантом является использование горизонтального электронного луча.

Исходя из геометрических размеров сварных швов, выполненных по разным режимам, следует отметить, что наиболее повторяемые результаты получены при скорости сварки 40 м/ч горизонтальным лучом. За счет формы шва также может гарантироваться полное проплавление кромок свариваемых деталей при минимальных тепловых вложениях, что благотворно сказывается на структуре металла шва и околошовной зоны.

Результаты испытаний показывают, что при скорости сварки 40 м/ч прочность при растяжении и ударная вязкость больше (по средним значениям). Данный факт, по видимому, связан с более интенсивным охлаждением металла шва при увеличении скорости сварки, в результате чего фиксируется большее количество метастабильной β -фазы, что обуславливает ее дисперсный распад при дальнейшей термической обработке.

Из данных табл. 2 видно, что прочность всех испытанных сварных образцов (независимо от режима сварки и толщины сварного соединения) меньше прочности основного металла. Важно понимать, что при термической обработке, выполняемой после ЭЛС, формируются структура и механические свойства как сварного соединения, так и основного металла. Для основного металла, обладающего исходно мелкой рекристаллизованной структурой, эффект упрочняющей термической обработки больше, чем для крупнозернистой структуры сварного шва.

Исходя из всего вышеизложенного, можно предположить, что наилучшими характеристиками обладают сварные соединения, полученные при скорости сварки 40 м/ч горизонтальным лучом.

Проведенные металлографические исследования микроструктуры показали, что при различных технологических схемах ЭЛС (положение электронно-лучевой пушки) не приводит к ощутимым изменениям в микроструктуре сварного шва. Скорость сварки также незначительно повлияла на структуру шва – наблюдается небольшая разница в размере β -зерен.

В работе [6] отмечено, что долговечность металла шва напрямую зависит от его прочности и пластичности, и главным образом – от ударной вязкости. Однако в данной работе зависимости получено не было, что может быть обусловлено различной скоростью охлаждения сварных образцов (в зависимости от их толщины) при вакуумной термической обработке. Несмотря на это, следует отметить полученный уровень циклов до разрушения. Помимо хороших показателей малоциклового усталости (одно из положительных свойств при ЭЛС титановых сплавов) удалось обеспечить оптимальный уровень прочности и пластичности сварных соединений.

Следует также отметить, что разрушение образцов при испытаниях на растяжение и малоцикловую усталость происходило по сварному шву (рис. 4).



Рис. 4. Разрушенные сварные образцы после испытаний на растяжение и малоцикловую усталость из сплава VT22M

Данная картина противоречит результатам исследований сварных образцов из сплава VT6ч., где разрушение происходило по основному металлу образца. Это может быть связано с тем, что в сварном соединении из сплава VT6ч. высокая твердость и прочность обеспечиваются благодаря пластинам α -фазы, расположенным внутри β -фазы. В переходном сплаве VT22M с повышением концентрации β -стабилизирующих элементов характер структуры иной: игольчатые выделения α' -фазы переходят в мелкодисперсные выделения α -фазы в матрице β -фазы, за счет чего прочность сварного шва уменьшается [24].

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы: для прямолинейных сварных соединений оптимальным является проведение ЭЛС горизонтальным лучом. С возрастанием скорости сварки увеличиваются значения механических свойств сварного соединения, однако полученные значения верны для конкретных режимов (в исследуемом диапазоне) и для конкретного сплава, так как увеличение скорости может оказать негативное влияние на структуру и свойства. В заключении необходимо отметить, что применение данного метода сварки требует тщательного выбора режимов в зависимости от геометрических параметров сварного соединения.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. № 5. С. 8–18.
2. Каблов Е.Н. Доминанта национальной технологической инициативы. Проблемы ускорения развития аддитивных технологий в России // Металлы Евразии. 2017. № 3. С. 2–6.
3. Авиационные материалы и технологии / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2007. Вып.: Перспективы развития и применения титановых сплавов для самолетов, ракет, двигателей и судов. 74 с.

4. Каблов Е.Н., Кашапов О.С., Медведев П.Н., Павлова Т.В. Исследование двухфазного титанового сплава системы Ti–Al–Sn–Zr–Si– β -стабилизаторы // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 1 (58). С. 30–37. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-30-37.
5. Глазунов С.Г., Моисеев В.Н. Конструкционные титановые сплавы. М.: Металлургия, 1974. С. 368.
6. Моисеев В.Н., Куликов Ф.Р., Кириллов Ю.Г. и др. Сварные соединения титановых сплавов. М.: Металлургия, 1979. С. 248.
7. Братухин А.Г., Иванов Ю.Л., Марьин Б.Н., Меркулов В.И. Штамповка, сварка, пайка и термообработка титана и его сплавов в авиастроении. М.: Машиностроение, 1997. 600 с.
8. Sazonov Yu.I. Problems of Engineering Diagnostics of Electron-Beam Welding // *Russian Journal of Nondestructive Testing*. 2006. Vol. 42. No. 12. P. 823–836. DOI: 10.1134/S1061830906120084.
9. Shiller S., Heisig U., Panzer S. *Electronenstrahltechnologie*. Stuttgart: Wisseshaftl Verlagsgesellschaft mbH, 1977. P. 528.
10. Schubert G. Electron beam welding-Process, applications and aqipment // *Welding in the World*. 2009. Is. 53. P. 283–288.
11. Муравьев В.И., Бахматов П.В., Григорьев В.В. и др. Исследование влияния электронно-лучевой сварки титановых сплавов на распределение водорода в сварном шве // *Вестник Самарского университета. Сер.: Аэрокосмическая техника, технологии и машиностроение*. 2019. Т. 18. № 4. С. 157–168. DOI: 10.18287/2541-7533-2019-18-4-157-168.
12. Арисланов А.А., Путырский С.В., Яковлев А.Л., Грибков М.С. Исследование структуры и механических свойств сварных соединений из сплава ВТ6ч. // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 4 (57). С. 74–79. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-74-79.
13. Muhammad I.U., Nokeun P., Baek E.R. Microstructure and Mechanical Features of Electron Beam Welded Dissimilar Titanium Alloys: Ti–10V–2Fe–3Al and Ti–6Al–4V // *Metals and Materials International*. 2018. URL: <http://springer.com> (дата обращения: 02.09.2021). DOI: 10.1007/s12540-018-0197-1.
14. Муравьев В.И. Проблемы порообразования в сварных швах титановых сплавов // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2005. № 7 (601). С. 30–37.
15. Mohandas T., Banerjee D., Kutumba RAO V.V. Fusion Zone Microstructure and Porosity in Electron Beam Welds of an $\alpha + \beta$ Titanium Alloy // *Metallurgical and materials transactions A*. 1999. Vol. 30A. P. 789–798.
16. Курган К.А., Клименов В.А., Чумаевский А.В., Клопотов А.А. Структура сварных соединений наноструктурированного титанового сплава ВТ6, полученных при электронно-лучевой сварке // *Сб. трудов Междунар. конф. с элементами науч. школы для молодежи «Материалы и технологии новых поколений в современном материаловедении»* (Томск, 9–11 нояб. 2015 г.). Томск: Томск. политехн. ун-т, 2015. С. 111–115.
17. Дзунович Д.А., Панин П.В., Лукина Е.А., Ширяев А.А. Влияние режимов термической обработки на структуру и свойства сварных крупногабаритных полуфабрикатов из титанового сплава ВТ23 // *Труды ВИАМ*. 2018. № 1 (61). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.08.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-1-7-7.
18. Путырский С.В., Яковлев А.Л., Ночовная Н.А., Крохина В.А. Исследование влияния различных режимов термической обработки на свойства полуфабрикатов и сварных соединений из сплава ВТ22М // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 1 (54). С. 3–10. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-3-10.
19. Ночовная Н.А., Панин П.В. Анализ остаточных макронапряжений в сварных соединениях титановых сплавов разных классов // *Труды ВИАМ*. 2014. № 5. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.09.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-5-2-2.
20. Яковлев А.Л., Ночовная Н.А., Путырский С.В., Крохина В.А. Перспективы применения высокопрочного титанового сплава ВТ22 и его модификаций // *Титан*. 2018. № 2 (60). С. 42–47.
21. Золоторевский В.С. Механические свойства материалов: учебник для вузов. 2-е изд. М.: Металлургия, 1983. 352 с.
22. Хорев А.И. Фундаментальные и прикладные работы по конструкционным титановым сплавам и перспективные направления их развития // *Труды ВИАМ*. 2013. № 2. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.09.2021).

23. Лясоцкая В.С. Термическая обработка сварных соединений титановых сплавов. М.: Экомет, 2003. 352 с.
24. Грабин В.Ф. Основы металловедения и термической обработки сварных соединений из титановых сплавов. Киев: Наукова думка, 1975. 252 с.
25. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГИЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

References

1. Kablov E.N. What is the future to be made of? Materials of a new generation, technologies for their creation and processing – the basis of innovation. *Krylya Rodiny*, 2016, no. 5, pp. 8–18.
2. Kablov E.N. Dominant of the national technology initiative. Problems of accelerating the development of additive technologies in Russia. *Metally Evrazii*, 2017, no. 3, pp. 2–6.
3. *Aviation materials and technologies*. Ed. Kablov E.N. Moscow: VIAM, 2007, is.: Prospects for the development and application of titanium alloys for aircraft, rockets, engines and ships, 74 p.
4. Kablov E.N., Kashapov O.S., Medvedev P.N., Pavlova T.V. Study of a $\alpha + \beta$ -titanium alloy based on a system of Ti–Al–Sn–Zr–Si– β -stabilizing alloying elements. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 30–37. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-30-37.
5. Glazunov S.G., Moiseev V.N. Structural titanium alloys. Moscow: Metallurgy, 1974, pp. 368.
6. Moiseev V.N., Kulikov F.R., Kirillov Yu.G. et al. Welded joints of titanium alloys. Moscow: Metallurgy, 1979, p. 248.
7. Bratukhin A.G., Ivanov Yu.L., Maryin B.N., Merkulov V.I. Stamping, welding, soldering and heat treatment of titanium and its alloys in the aircraft industry. Moscow: Mashinostroenie, 1997, 600 p.
8. Sazonov Yu.I. Problems of Engineering Diagnostics of Electron-Beam Welding. *Russian Journal of Nondestructive Testing*, 2006, vol. 42, no. 12, pp. 823–836. DOI: 10.1134/S1061830906120084.
9. Shiller S., Heisig U., Panzer S. *Elektronenstrahltechnologie*. Stuttgart: Wisschshaftl Verlagsgesellschaft mbH, 1977, p. 528.
10. Schubert G. Electron beam welding–Process, applications and acquisition. *Welding in the World*, 2009, is. 53, pp. 283–288.
11. Muravev V.I., Bakhmatov P.V., Grigorev V.V. et al. Investigation of the influence of electron beam welding of titanium alloys on the distribution of hydrogen in the weld. *Bulletin of the Samara University. Vestnik Samarskogo universiteta*, ser.: Aerokosmicheskaya tekhnika, tekhnologii i mashinostroyeniye, 2019, vol. 18, no. 4, pp. 157–168. DOI: 10.18287/2541-7533-2019-18-4-157-168.
12. Arislanov A.A., Putyrskiy S.B., Yakovlev A.L., Gribkov M.S. Analysis of microstructure and mechanical properties of welded joint from VT6ch. alloy. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 4 (57), pp. 74–79. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-74-79.
13. Muhammad I.U., Nokeun P., Baek E.R. Microstructure and Mechanical Features of Electron Beam Welded Dissimilar Titanium Alloys: Ti–10V–2Fe–3Al and Ti–6Al–4V. *Metals and Materials International*, 2018. Available at: <http://springer.com> (accessed: September 2, 2021). DOI: 10.1007/s12540-018-0197-1.
14. Muravyov V.I. Problems of pore formation in welded joints of titanium alloys. *Metal Science and Thermal Treatment of Metals*, 2005, no. 7 (601), pp. 30–37.
15. Mohandas T., Banerjee D., Kutumba RAO V.V. Fusion Zone Microstructure and Porosity in Electron Beam Welds of an $\alpha + \beta$ Titanium Alloy. *Metallurgical and materials transactions A*, 1999, vol. 30A, pp. 789–798.
16. Kurgan K.A., Klimenov V.A., Chumaevsky A.V., Klopotov A.A. Structure of welded joints of nanostructured titanium alloy VT6 obtained by electron beam welding. *Proceedings of the Intern. conf. with elements of science. school for youth "Materials and technologies of new generations in modern materials science"*. Tomsk: Tomsk Polytech. University, 2015, pp. 111–115.
17. Dzunovich D.A., Panin P.V., Lukina E.A., Shiryaev A.A. Heat treatment effect on structure and properties of welded large-dimensioned semi-finished products from VT23 titanium alloy. *Trudy VIAM*, 2018, no. 1 (61), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 16, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-1-7-7.

18. Putyrskiy S.V., Yakovlev A.L., Nochovnaya N.A., Krokhina V.A. Research of different heat treatment modes influence on properties of semi-finished products and welded joints from titanium alloy BT22M. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 1 (54), pp. 3–10. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-3-10.
19. Nochovnaya N.A., Panin P.V. Residual Macrostress Analysis in Welded Junctions of Different Titanium Alloys. *Trudy VIAM*, 2014, no. 05, paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 15, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-5-2-2.
20. Yakovlev A.L., Nochovnaya N.A., Putyrskiy S.V., Krokhina V.A. Prospects for the use of high-strength titanium alloy VT22 and its modifications. *Titan*, 2018, no. 2 (60), pp. 42–47.
21. Zolotarevsky V.S. Mechanical properties of materials: textbook. 2nd ed. Moscow: Metallurgy, 1983, 352 p.
22. Horev A.I. Fundamental and applied works on structural titanium alloys and perspective directions of their development. *Trudy VIAM*, 2013, no. 2, paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 15, 2021).
23. Lyasotskaya V.S. Heat treatment of welded joints of titanium alloys. Moscow: Ecomet, 2003, 352 p.
24. Grabin V.F. Fundamentals of metallurgy and heat treatment of welded joints from titanium alloys. Kyiv: Naukova Dumka, 1975, 252 p.
25. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

Информация об авторах

Крохина Виктория Александровна, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Путырский Станислав Владимирович, начальник лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Грибков Максим Сергеевич, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Victoria A. Krokhina, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Stanislav V. Putyrskiy, Head of Laboratory, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Maxim S. Gribkov, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 14.10.2021; одобрена и принята к публикации после рецензирования 08.11.2021.
The article was submitted 14.10.2021; approved and accepted for publication after reviewing 08.11.2021.

Научная статья

УДК 667.621

DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-63-73

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СВОЙСТВ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ И РЕЖИМА ОТВЕРЖДЕНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СВЯЗУЮЩЕГО ФН

М.А. Гусева¹, С.Д. Синяков¹, Е.В. Долгова¹, С.А. Пономаренко¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Рассмотрены физико-химические свойства фенолформальдегидных смол новолачного типа, полученных по разным технологиям, и результаты сравнительного анализа экспериментальных данных. Определены и изучены основные технологические характеристики связующего ФН, синтезированного на основе указанных смол. Установлены наличие, характер и степень взаимосвязи между показателями исходной смолы и физико-химическими и механическими свойствами связующего ФН. Для изготовленных связующих выполнен подбор оптимального режима отверждения.

Ключевые слова: фенолформальдегидные смолы, новолачные смолы, полимерные связующие, отверждение, пиролиз, термический анализ, инфракрасные спектры

Для цитирования: Гусева М.А., Синяков С.Д., Долгова Е.В., Пономаренко С.А. Исследование влияния свойств фенолформальдегидной смолы и режима отверждения на характеристики связующего ФН // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 2 (67). Ст. 06. URL: <http://www.journal.viam.ru>. DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-63-73.

Scientific article

STUDY OF THE EFFECT OF THE PROPERTIES OF PHENOL-FORMALDEHYDE RESIN AND THE CURING MODE ON THE CHARACTERISTICS OF THE FN BINDER

M.A. Guseva¹, S.D. Sinyakov¹, E.V. Dolgova¹, S.A. Ponomarenko¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. Discusses the physicochemical properties of phenol-formaldehyde resins of the novolac type, obtained by different technologies and the results of a comparative analysis of the experimental data obtained. The main technological characteristics of the FN resin synthesized on the basis of these resins have been determined and studied. The presence, nature and degree of interrelation between the parameters of the initial resin and the physicochemical and mechanical properties of the FN resin were established. For the produced binders, the optimal curing mode was selected.

Keywords: phenolic resin, novolac, polymer binder, curing, pyrolysis, thermal analysis, infrared spectrum

For citation: Guseva M.A., Sinyakov S.D., Dolgova E.V., Ponomarenko S.A. Study of the effect of the properties of phenol-formaldehyde resin and the curing mode on the characteristics of the FN binder. Aviation materials and technologies, 2022, no. 2 (67), paper no. 06. Available at: <http://www.journal.viam.ru>. DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-63-73.

Введение

Фенолформальдегидные смолы являются первыми полученными в промышленном масштабе синтетическими смолами, находят применение практически во всех наукоемких и материалоемких отраслях и широко представлены на международном рынке химической продукции. Основными достоинствами фенолформальдегидных смол являются термо- и теплостойкость, высокая прочность, термостабильность и сохранение механических свойств при повышенных температурах, а также негорючесть, низкое дымовыделение, малая токсичность, отличные тепло- и электроизоляционные способности, низкая стоимость исходных компонентов [1].

Фенолформальдегидные смолы – это олигомерные вещества, получаемые поликонденсацией фенолов с формальдегидом. В зависимости от соотношения компонентов и условий проведения реакции существуют два различных типа фенолформальдегидных смол. При эквимолярном соотношении фенола и формальдегида, а также при избытке формальдегида по отношению к фенолу в присутствии основных (щелочных) катализаторов получают смолы резольного типа, которые являются термореактивными. В условиях избытка фенола по отношению к формальдегиду и при использовании кислотных катализаторов продуктами взаимодействия являются смолы новолачного типа, которые относятся к классу термопластичных [2].

Фенолформальдегидные смолы – объекты активных научных исследований и основа для материалов в различных областях промышленности [3–9].

Новолачные фенолформальдегидные смолы синтезируют при избытке фенола в присутствии кислотных катализаторов. В отличие от резольных смол, смолы этого типа не содержат метилольных групп, поэтому способны вступать в реакцию поликонденсации с образованием пространственных структур только при введении в систему отвердителей и при повышенных температурах. Новолачные смолы представляют собой твердый плавкий материал, отверждаемый при температурах более 150–180 °С с помощью параформа, уротропина и др. Отверждение также можно проводить в присутствии активных растворителей (фурфурола, фурфурилового спирта и т. д.), которые участвуют в процессах образования пространственной полимерной структуры [10].

Подробно методики получения фенолформальдегидных смол описаны в большом количестве различной научно-технической литературы. При получении новолачных фенолформальдегидных смол побочным продуктом реакции является вода, а в процессе конденсации фенолов с формальдегидом образуется сложная смесь изомерных олигомеров. С учетом условий получения новолачные олигомеры отличаются фракционным составом, разветвленностью молекул, температурой плавления, растворимостью и вязкостью растворов. Наличие свободных реакционных центров определяет способность новолачных олигомеров к переходу в неплавкое и нерастворимое состояние при обработке их уротропином. Взаимодействие новолачных олигомеров с уротропином, приводящее к образованию резита, происходит с высокой скоростью в процессе термообработки. При этом скорость отверждения тем больше, чем меньше содержание свободного фенола в олигомере [11].

В промышленности распространен способ получения фенолформальдегидных смол, в котором формальдегид заменен на фурфурол для увеличения выхода продукта, снижения технологических потерь и экологической целесообразности. Таким образом получают широко распространенные фенолфурфурольные смолы – олигомерные продукты поликонденсации фенола с фурфуролом, способные превращаться в пространственные (сшитые) полимеры. Отверждение проходит аналогично фенолформальдегидным смолам, однако при температурах 130–150 °С смола длительное время сохраняет высокую текучесть и быстро отверждается только при температурах 180–200 °С [12].

Фурфурол является достаточно реакционноспособным соединением и основным компонентом для получения фенолфурфурольных смол. Фурфурольные полимеры способны образовываться даже при длительном хранении в результате реакции окисления и последующих превращений, связанных с разрывом гетероцикла. В присутствии различных катализаторов этот процесс протекает быстрее, и при отверждении фурфурол превращается в неплавкий и нерастворимый полимер черного цвета. Термореактивные плавкие и растворимые олигомеры фурфурола можно получить при его нагревании до температур 120–140 °С в присутствии уротропина. Фурфурол, имея двойные связи и активную альдегидную группу, легко вступает в реакции полимеризации и поликонденсации. Его использование обусловлено доступностью, высокой реакционной способностью, хорошей растворимостью и малой токсичностью. При добавлении в реакционную смесь избыточного количества фурфурола в присутствии гексаметилентетрамина (уротропина) образуются термостойкие, неплавкие и нерастворимые смолы, имеющие поперечное строение и образующие сетчатую молекулу. При совмещении этих смол с фенолформальдегидными смолами термостабильность увеличивается. При конденсации фенола с избытком фурфурола в щелочной среде начальным продуктом реакции является карбинол, который также участвует в дальнейшей конденсации. В присутствии оснований происходит только процесс конденсации за счет альдегидной группы фурфурола и активных атомов водорода фенольного ядра. При этом образуются плавкие растворимые смолы типа новолаков.

Фенолфурфурольные олигомеры в отличие от фенолформальдегидных обладают лучшей текучестью, благодаря чему изделия на их основе обладают более однородным цветом, и внешним видом. Жидкие фенолфурфурольные смолы используют для получения лаков, клеев и слоистых пластиков. Способность фенолфурфурольных смол длительное время находиться в вязкотекучем состоянии позволяет применять их для изготовления крупногабаритных изделий сложной конфигурации. Изделия, получаемые на их основе, имеют повышенную теплостойкость, химическую стойкость и хорошие диэлектрические показатели. С другой стороны, длительное сохранение текучести при температурах 130–150 °С также является недостатком, так как приводит к увеличению времени формования изделия, поэтому на производстве часто используют смеси фенолфурфурольных и фенолформальдегидных олигомеров [13–15].

Подобную систему – сополимер на основе твердой фенолформальдегидной смолы, фурфурола и катализатора поликонденсации уротропина – представляет собой связующее ФН, разработанное сотрудниками НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в середине 1970-х гг. (ТУ 1-595-28-1350–2013).

Материалы и методы

Для изготовления образцов использовали фенолформальдегидную смолу новолачного типа марки СФ-010 (ГОСТ 18694–2017) производства ООО «Метадинеа» и ПАО «Уралхимпласт», а также связующее ФН (ТУ 1-595-28-1350–2013).

Хроматографический анализ образцов проводили на установке LC-20 Prominence (фирма Shimadzu, Япония), состоящей из двух насосов LC-20AD, термостата СТО-20А, автосамплера SIL-20А, контроллера СВМ-20А и рефрактометрического детектора RID-10А. Предварительную калибровку хроматографической системы проводили по полистирольным стандартам; дальнейший профиль молекулярно-массового распределения получали методом внутреннего стандарта путем нормирования по общей площади олигомерной фракции. Обработку хроматограмм проводили с помощью приложения GPCPostrun программного обеспечения LCSolution (фирма Shimadzu, Япония).

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на приборе DSC 204 F1 Phoenix в перфорированных алюминиевых тиглях со скоростью нагревания 10 К/мин в динамической атмосфере азота (100 мл/мин). Калибровку прибора осуществляли по плавлению стандартных образцов металлов (In, Sn, Zn, Bi) и фазовому переходу в CsCl.

Результаты и обсуждение

Для исследования были выбраны фенолформальдегидные смолы новолачного типа марки СФ-010 двух различных производителей – ООО «Метадинеа» и ПАО «Уралхимпласт». Следует отметить, что в первом случае производство осуществляется по технологии с использованием азотной «подушки», предотвращающей контакт исходных компонентов и реакционной массы с кислородом воздуха и, следовательно, уменьшающей влияние окислительных процессов, которые протекают в зоне синтеза, на свойства продукта.

Каждая партия смолы СФ-010 проанализирована по следующим показателям (согласно нормам ГОСТ 18694–2017): вязкость спиртового раствора смолы и температура каплепадения. Обозначенный набор аналитических измерений в дальнейшем был расширен и дополнен рядом исследований физико-химических и термических свойств с целью получения всестороннего представления о комплексе характеристик фенолформальдегидной смолы СФ-010 от разных производителей. Так, с целью количественной оценки активности смолы в реакции поликонденсации при отверждении определено время желатинизации смолы с уротропином при температуре 130 °С, при этом содержание отвердителя в смеси со смолой составляло 10 % (по массе). Как следует из результатов проведенных измерений, представленных в табл. 1, динамическая вязкость 50 %-ных спиртовых растворов и температура каплепадения двух образцов новолачной смолы близки по значению, при этом время желатинизации с уротропином существенно различается. В связи с этим можно сделать вывод, что смола, синтезированная в инертной атмосфере, является более активной в реакции поликонденсации. Для подтверждения полученных описанным методом результатов изучили молекулярно-массовое распределение образцов смолы с помощью метода гелепроникающей хроматографии.

Таблица 1

Физико-химические свойства смолы СФ-010

Свойства	Значения свойств для смолы СФ-010, произведенной	
	ПАО «Уралхимпласт»	ООО «Метадинеа»
Динамическая вязкость раствора смолы, мПа·с	94	92
Температура каплепадения, °С	103	102
Время желатинизации смолы с уротропином при температуре 130±1 °С, с	245	170

Как видно из результатов анализа кривых молекулярно-массового распределения (рис. 1), образцы смолы СФ-010 имеют схожий олигомерный состав. Однако молекулярно-массовое распределение смолы СФ-010, синтезированной в инертной атмосфере, более узкое, чем в случае технологии, предусматривающей проведение процесса в атмосферных условиях. Кроме того, в первом случае в конечном продукте содержится фракция олигомеров с низкой среднечисловой молекулярной массой ($M_n = 10^2$),

в то время как во втором – присутствует фракция молекул с относительно высокой длиной цепи ($M_n = 10^4$). Следовательно, применение азотной «подушки» в процессе изготовления фенолформальдегидных смол новолачного типа следует предпочесть классической технологии, ввиду получения продукта, характеризующегося однородным молекулярно-массовым распределением. Аналогичные выводы можно сделать, сравнив значения среднечисловой и среднемассовой молекулярной массы, а также индекса полидисперсности (табл. 2).

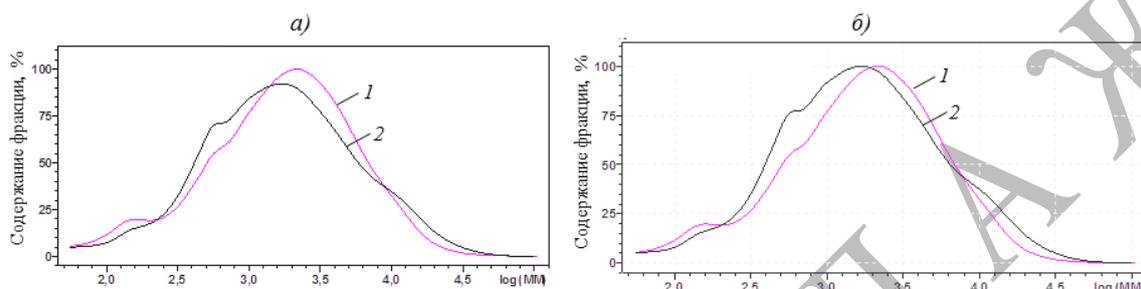


Рис. 1. Кривые молекулярно-массового (ММ) распределения смолы СФ-010 производства ООО «Метадина» (1) и ПАО «Уралхимпласт» (2), нормированное по общей площади олигомерной фракции (а) и по высоте основного пика (б)

Таблица 2

Числовые характеристики молекулярно-массового распределения (ММР) смолы СФ-010

Параметр ММР	Значения параметра для смолы СФ-010, произведенной	
	ПАО «Уралхимпласт»	ООО «Метадина»
Среднечисловая молекулярная масса M_n	890	860
Среднемассовая молекулярная масса M_w	3220	2980
Индекс полидисперсности D	3,64	3,45

На основе каждого из вышеуказанных образцов фенолформальдегидной смолы новолачного типа марки СФ-010 в лабораторных условиях изготовлены соответствующие образцы связующего ФН. В результате анализа основных физико-химических показателей, установленных в нормативной документации (табл. 3), существенных отличий между партиями связующего ФН на основе смол СФ-010, произведенных ООО «Метадина» (ФН-1) и ПАО «Уралхимпласт» (ФН-2), не выявлено – обе партии практически идентичны по свойствам.

Таблица 3

Физико-химические свойства связующего ФН

Свойства	Значения свойств для связующего на основе смолы СФ-010, произведенной	
	ООО «Метадина»	ПАО «Уралхимпласт»
Плотность при 20 °С, г/см ³	1,215	1,216
Условная вязкость при 20 °С, с	250	256
Массовая доля сухого остатка в связующем	75	76

Исследование неотвержденного связующего методом ДСК подтверждает сделанные ранее выводы. Как показано на рис. 2, температуры начала реакции, двух пиков и окончания реакции либо равны, либо отличаются не более чем на 1 °С. Тепловые эффекты реакции, составляющие 249,7 и 238,3 Дж/г соответственно, также близки по значению. Следовательно, в условиях данного эксперимента партии смолы от различных производителей в целом не влияют на реакционные процессы, происходящие при отверждении связующего ФН.

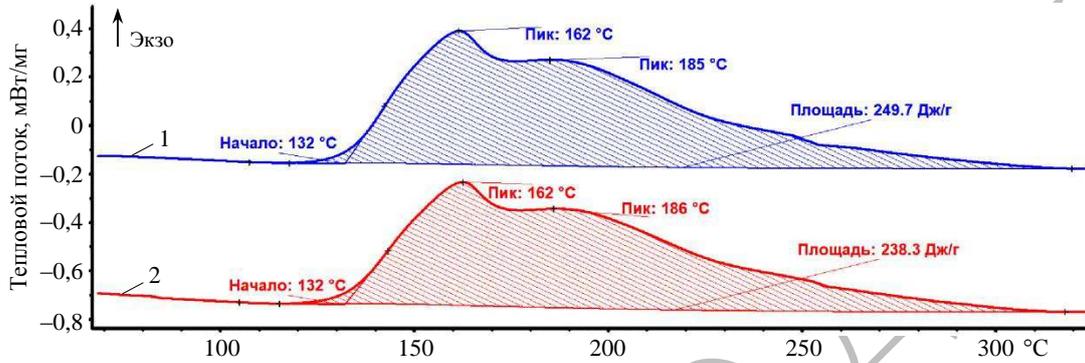


Рис. 2. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии неотвержденного связующего ФН, изготовленного на основе смолы СФ-010 производства ООО «Метадина» (1) и ПАО «Уралхимпласт» (2)

На основе данных, полученных для партий смолы СФ-010 и связующего ФН, проведен подбор оптимального режима отверждения. Степень завершения процесса определяли методом ДСК по величине теплового эффекта, наблюдаемого при испытаниях, проводимых на образцах отвержденного связующего. Определение потери массы при отверждении проводили, взвешивая образец связующего до и после окончания процесса. В табл. 4 представлены использованные режимы отверждения и значения потери массы испытанных образцов.

Таблица 4

Режимы отверждения связующего ФН и потери массы при отверждении образцов ФН-1 и ФН-2

Температурно-временные условия отверждения образцов	Потери массы, %, для образца	
	ФН-1	ФН-2
При 50 °С, 1 ч + 75 °С, 1 ч + 100 °С, 1 ч + 160 °С, 2 ч	29,3	28,8
При 100 °С, 2 ч + 160 °С, 2 ч	30,8	25,9
При 160 °С, 2 ч + 250 °С, 2 ч	30,6	30,5
При 135 °С, 2 ч + 160 °С, 2 ч + 250 °С, 2 ч	28,5	25,7
При 160 °С, 2 ч + 200 °С, 2 ч + 250 °С, 2 ч	29,7	27,6
При 100 °С, 0,5 ч + 135 °С, 0,5 ч + 150 °С, 0,5 ч + 160 °С, 2 ч + 250 °С, 2 ч	26,7	26,8
При 135 °С, 2 ч + 160 °С, 2 ч + 200 °С, 2 ч + 250 °С, 2 ч	28,8	24,0
При 135 °С, 2 ч + 160 °С, 2 ч + 250 °С, 2 ч + 300 °С, 2 ч	26,9	29,5

В работе [16] метод инфракрасной спектроскопии позволил определить основные функциональные группы, образующиеся и участвующие в процессе отверждения.

В спектре связующего ФН проявляются колебания карбонильной группы. Полоса при длине волны 1681 см^{-1} , присутствующая в спектре фурфурола, в спектре связующего ФН расщепляется на две, что характеризует химическое взаимодействие фурфурола с гидроксильными группами фенольных ядер и амидными группами уротропина. В спектре отвержденного при температуре $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2 ч связующего ФН изменения расположения полос относят к изменениям, связанным с испарением растворителя и структурированием композиции. Наряду с ожидаемыми полосами, характерными для алифатических и ароматических С–Н-связей, на спектрах четко видны полосы валентных колебаний С–Н-связей фуранового цикла. Анализ спектров связующего ФН показал, что при термическом структурировании связующего создаются условия для одновременного формирования фурфурольных, фенолфурфурольных и фенолформальдегидных полимеров.

Как видно из данных табл. 4, для всех режимов отверждения потери массы связующего ФН составляют в среднем 25–31 % и определяются главным образом испарением не связанного в ходе реакции в трехмерную полимерную сетку фурфурола, а также выделением летучих продуктов, находящихся в исходной фенолформальдегидной смоле, и испарением воды, образовавшейся в ходе реакции поликонденсации. На основании приведенных в табл. 4 данных можно сделать вывод, что использование низких температур ($<100\text{ }^{\circ}\text{C}$) не позволяет снизить потери массы за счет поликонденсации фурфурола ввиду низкой скорости этого процесса. Применение повышенных температур для доотверждения композиции также не сказывается на величине потери массы.

Аналогичный вывод сделан в работе [17], в которой рассмотрен процесс отверждения связующего ФН при длительной выдержке в диапазоне температур от 80 до $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Показано, что отверждение фенолформальдегидной смолы в фурфуроле происходит непрерывно при нагревании до $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, при этом наибольшие потери массы наблюдаются до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (27%). Сделан вывод о том, что в диапазоне температур $95\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит максимальное удаление свободных фурфурола и фенола, которые практически полностью отсутствуют при температурах $150\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$. В этом же интервале температур ($160\text{--}180\text{ }^{\circ}\text{C}$) происходит отверждение связующего ФН.

Кроме того, в работе [17] проведено исследование зависимости концентрации парамагнитных центров при отверждении связующего ФН от температуры. Показано, что в диапазоне температур $100\text{--}150\text{ }^{\circ}\text{C}$ их концентрация растет и остается постоянной до завершения образования сетчатой структуры полимера. Процесс отверждения сопровождается одновременным образованием различных пространственных структур и разорванных поперечных связей. На основании полученных инфракрасных спектров сделан вывод, что появление свободной воды при отверждении связано главным образом с происходящей поликонденсацией фенолформальдегидной смолы посредством метиленовых мостиков с образованием трехмерной сетчатой структуры, сопровождающейся дегидратацией продукта. Следующий этап повышения значений концентрации парамагнитных центров предполагает начало следующей стадии процесса – пиролиза. Основные изменения в составе происходят при температуре $>300\text{ }^{\circ}\text{C}$, когда с образованием ароматических соединений появляются сопряженные связи, снижающие возможность разрыва полимерных цепей. После нагрева до температуры $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ на инфракрасных спектрах исчезают полосы, характеризующие колебания фуранового кольца. При температуре $>300\text{ }^{\circ}\text{C}$ сохраняются лишь полосы, связанные с колебаниями ароматического кольца, а также кислородных группировок. Предположительно, на данном этапе происходит дегидратация трехмерной полимерной сетки, обусловленная взаимодействием гидроксильных метиленовых групп, с образованием замкнутых циклов.

Полиметилефенолы, являющиеся конечным продуктом процесса отверждения, относятся к числу наиболее термостойких полимеров. При длительном нагревании при температурах более 250–300 °С происходит значительное изменение их состава. Термическая деструкция фенолформальдегидных смол сопровождается выделением различных газообразных продуктов (водорода, воды, оксида и диоксида углерода, метана и т. д.) с образованием коксового остатка. Чем больше плотность полимерной сетки, тем больше образуется коксового остатка и повышается прочность материала.

При анализе методом инфракрасной спектроскопии состава газов, удаленных в процессе пиролиза из образцов ФН-1 и ФН-2, установлено, что они главным образом состоят из аммиака, диоксида углерода и метана (рис. 3).

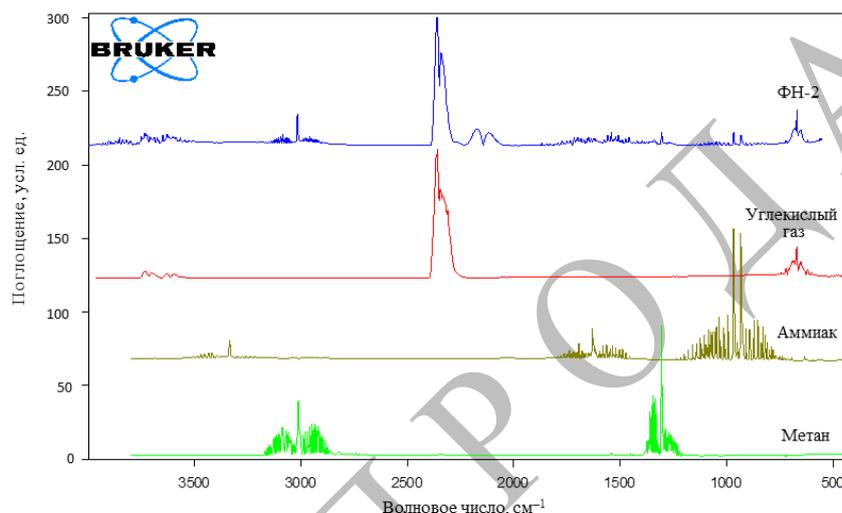


Рис. 3. Инфракрасный спектр газовой фазы при максимуме газовой выделении при температуре пиролиза 456 °С для образца отвержденного связующего ФН-2 и спектры аммиака, метана и углекислого газа

При изучении научно-технической литературы [18] установлено, что температурная деградация полимерной трехмерной сетчатой структуры протекает в три стадии. На первой стадии при температурах 120–350 °С происходит, в частности, разрыв С–N-связей с образованием аммиака. Вторая стадия при температурах 350–600 °С сопровождается разрушением метиленовых мостиков и карбонильных групп с выделением метана и диоксида углерода. Третья стадия при температурах >600 °С – коксообразование; в числе основных газообразных продуктов сопровождающих ее реакций содержится главным образом диоксид углерода. Кроме того, на второй и третьей стадиях также возможно выделение воды и монооксида углерода, который на воздухе окисляется до диоксида углерода.

Как известно, термодеструкция фенолформальдегидных смол начинается при температурах >200 °С, поэтому, предположительно, при температурах >300 °С основные изменения в составе связаны как с образованием ароматических соединений, так и с появлением сопряженных связей в продуктах термодеструкции, снижающих возможность разрыва полимерных цепей.

На основании данных ряда научно-технических литературных источников образование воды при пиролизе отвержденных образцов из связующего марки ФН, которое изготавливают из фенолформальдегидной смолы новолачного типа и уротропина, используемого в качестве отвердителя, также можно объяснить протеканием нескольких

химических реакций, которые подтверждаются методами инфракрасной и масс-спектрологии:

– взаимодействием между гидроксильными группами фенольных ядер как соседних цепей (с появлением дифенилэфирных связей при температуре 300 °С и более), так и двух соседних молекул фенола, с образованием циклических структур пиранового типа;

– взаимодействием гидроксильных групп фенольных ядер с метиленовыми группами, соединяющими фенольные фрагменты цепей, протекающим в температурном интервале 300–500 °С и приводящим к образованию структур типа трифенилметана, содержащих третичный атом углерода, связанный с тремя молекулами фенола;

– автоокислением по радикальному механизму с распадом на ОН-радикалы и воду, которые продолжают цепную реакцию, имеющую место при температуре 500 °С даже в инертной атмосфере;

– сложными высокотемпературными процессами, включающими воду в состав низкомолекулярных продуктов и сопровождающими более глубокое окисление (по нескольким возможным механизмам), дальнейшую сшивку и структурирование полимерной цепи с формированием полиароматических доменов.

Заключения

Проведен анализ основных технологических параметров связующего марки ФН, выпускаемого НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ. Рассмотрено влияние физико-химических свойств фенолформальдегидных смол новолачного типа марки СФ-010 различных производителей на характеристики связующего ФН согласно технической документации. На основе сравнительных экспериментов установлены наличие, характер и степень взаимосвязи между показателями исходной смолы и физико-химическими и механическими свойствами связующего ФН.

При анализе полученных экспериментальных данных выполнен подбор оптимального режима отверждения для снижения потери массы отвержденного связующего на основе результатов термического анализа.

Методом инфракрасной спектроскопии проведен анализ образующихся газов в результате пиролиза отвержденного связующего ФН и представлены механизмы протекающих процессов, приводящих к образованию свободной воды в системе.

Список источников

1. Gardziella A., Pilato L.A., Knop A. Phenolic resins: chemistry, applications, standardization, safety and ecology. 2nd ed. Springer, 2000. 562 с.
2. Pilato L. Phenolic resins: a century of progress. Springer, 2010. 545 p.
3. Клюквина Т.Д., Власова К.А., Леонов А.А., Яшина С.А. Изучение механизма образования прочности в самотвердеющих смесях с фенольным связующим (обзор) // Труды ВИАМ. 2018. № 3 (63). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.07.2021); DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-18-27.
4. Сарычев И.А., Серкова Е.А., Хмельницкий В.В., Застрогина О.Б. Термореактивные связующие для материалов панелей пола летательных аппаратов (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. № 7 (79). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.07.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-26-33.
5. Серкова Е.А., Застрогина О.Б., Барботько С.Л. Исследование возможности использования новых экологически безопасных фосфорорганических антипиренов в составе связующих для пожаробезопасных материалов интерьера // Труды ВИАМ. 2019. № 2 (74). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.07.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-2-24-34.

6. Колобков А.С. Полимерные композиционные материалы для различных конструкций авиационной техники (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. № 6–7 (89). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.07.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-38-44.
7. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. № S. С. 7–17.
8. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. № 6. С. 520–530.
9. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
10. Воробьев В.А. Фенолформальдегидные смолы // Компоненты и технологии. 2003. № 7. С. 176–179.
11. Воробьев В.А., Андрианов Р.А. Технология полимеров: учебник для вузов. 2-е изд. М.: Высшая школа, 1980. 303 с.
12. Энциклопедия полимеров: в 3 т. / под ред. В.А. Кабанова. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3. С. 1152.
13. Щербаков А.А. Фурфурол. Киев: Гос. изд-во техн. л-ры УССР, 1962. 240 с.
14. Оробченко Е.В., Прянишникова Н.Ю. Фурановые смолы. Киев: Гос. изд-во техн. л-ры УССР, 1963. 170 с.
15. Коршак В.В. Технология пластических масс. М.: Химия, 1972. 615 с.
16. Белякова Е.Г., Корякова О.В. Исследование процессов отверждения углепластиков методом инфракрасной спектроскопии // Вестник ЮУрГУ. 2010. № 31. С. 4–9.
17. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект Пресс, 1997. 718 с.
18. Guo D.-D., Zhan M.-S., Wang K. Microstructure evolution of ammonia-catalyzed phenolic resin during thermooxidative aging // Journal of applied polymer science. 2012. Vol. 126. No. 6. P. 2010–2016.

References

1. Gardziella A., Pilato L.A., Knop A. Phenolic resins: chemistry, applications, standardization, safety and ecology. 2nd ed. Springer, 2000, 562 pp.
2. Pilato L. Phenolic resins: a century of progress. Springer, 2010, 545 p.
3. Klyukvina T.D., Vlasova K.A., Leonov A.A., Yashina S.A. Study of the mechanism of formation of strength in self-hardening mixtures with a phenolic binder (review). Trudy VIAM, 2018, no. 3 (63), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 8, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-18-27.
4. Sarychev I.A., Serkova E.A., Khmel'nitsky V.V., Zastrogina O.B. Thermosetting binders for aircraft floor panel materials (review). Trudy VIAM, 2019, no. 7 (79), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 8, 2022). DOI: 10.18577/2307-6049-2019-0-7-26-33.
5. Serkova E.A., Zastrogina O.B., Barbotko S.L. Study of the possibility of use of new environmentally friendly organophosphorus flame retardants in the composition of binders for interior fire safety materials. Trudy VIAM, 2019, no. 2 (74), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 8, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-2-24-34.
6. Kolobkov A.S. Polymer composite materials for various aircraft structures (review). Trudy VIAM, 2020, no. 6–7 (89), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 8, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-38-44.
7. Kablov E.N. The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period to 2030. Aviacionnye materialy i tehnologii, 2012, no. S, pp. 7–17.
8. Kablov E.N. Materials and chemical technologies for aviation equipment. Vestnik Rossiyskoy akademii nauk, 2012, vol. 82, no. 6, pp. 520–530.
9. Kablov E.N. Materials of a new generation and digital technologies for their processing. Vestnik Rossiyskoy akademii nauk, 2020, vol. 90, no. 4, pp. 331–334.
10. Vorobyov V.A. Phenol-formaldehyde resins. Komponenty i tekhnologii, 2003, no. 7, pp. 176–179.
11. Vorobyov V.A., Andrianov R.A. Polymer technology: textbook for universities. 2nd ed. Moscow: Vysshaya shkola, 1980, 303 p.

12. Encyclopedia of polymers: in 3 vols. Ed. V.A. Kabanova. Moscow: Sovetskaya entsiklopediya, 1977, vol. 3, pp. 1152.
13. Shcherbakov A.A. Furfural. Kyiv: State publ. house of tech. literature of the USSR, 1962, 240 p.
14. Orobchenko E.V., Pryanishnikova N.Yu. Furan resins. Kyiv: State publ. house of tech. literature of the USSR, 1963, 170 p.
15. Korshak V.V. Technology of plastics. Moscow: Khimiya, 1972, 615 p.
16. Belyakova E.G., Koryakova O.V. Investigation of the curing processes of carbon plastics by infra-red spectroscopy. Vestnik YUUrGU. Ser.: Chemistry, 2010, is. 4, no. 31, pp. 4–9.
17. Fialkov A.S. Carbon, interlayer compounds and composites based on it. Moscow: Aspekt Press, 1997, 718 p.
18. Guo D.-D., Zhan M.-S., Wang K. Microstructure evolution of ammonia-catalyzed phenolic resin during thermooxidative aging. Journal of applied polymer science, 2012, vol. 126, no. 6, pp. 2010–2016.

Информация об авторах

Гусева Марина Александровна, старший научный сотрудник, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Синяков Станислав Дмитриевич, инженер 2 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Долгова Елена Владимировна, заместитель начальника лаборатории по науке, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Пономаренко Сергей Александрович, старший научный сотрудник, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Marina A. Guseva, Senior Researcher, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Stanislav D. Sinyakov, Second Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Elena V. Dolgova, Deputy Head of Laboratory of Science, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Sergey A. Ponomarenko, Senior Researcher, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 23.07.2021; одобрена и принята к публикации после рецензирования 26.07.2021.

The article was submitted 23.07.2021; approved and accepted for publication after reviewing 26.07.2021.

Научная статья

УДК 66.017

DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-74-84

ПОЛУЧЕНИЕ, ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГОРЯЧЕПРЕССОВАННОГО УГЛЕРОД-КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ

В.А. Воронов¹, А.С. Чайникова¹, Ю.Е. Лебедева¹, С.В. Житнюк¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Исследовано влияние содержания и морфологии исходных компонентов, силицида бора и графита, технологических параметров механического воздействия на фазовый состав и микроструктуру углерод-керамических композиционных материалов. Определены физико-механические (пределы прочности при сжатии и изгибе) и термические (жаростойкость и термостойкость при температурах до 1500 °С) свойства горячепрессованных керамических образцов на основе углерод-керамических композиционных материалов различного состава. Определены триботехнические (коэффициент трения, износ) свойства горячепрессованных керамических образцов на основе углерод-керамических композиционных материалов различного состава.

Ключевые слова: углерод-керамический композиционный материал, карбид кремния, силицид бора, предел прочности при сжатии, коэффициент трения, износ

Для цитирования: Воронов В.А., Чайникова А.С., Лебедева Ю.Е., Житнюк С.В. Получение, физико-механические и триботехнические свойства горячепрессованного углерод-керамического композиционного материала на основе карбида кремния // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 2 (67). Ст. 07. URL: <http://www.journal.viam.ru>. DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-74-84.

Scientific article

PRODUCTION, PHYSICO-MECHANICAL AND TRIBOTECHNICAL PROPERTIES OF HOT-PRESSED CARBON-CERAMIC COMPOSITE MATERIAL ON THE BASIS OF SILICON CARBIDE

V.A. Voronov¹, A.S. Chainikova¹, Yu.E. Lebedeva¹, S.V. Zhitnyuk¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. The influence of the content and morphology of the initial components, boron silicide and graphite, technological parameters of mechanical action on the phase composition and microstructure of carbon-ceramic composite materials has been investigated. The physicomachanical (ultimate strength in compression and bending) and thermal (heat resistance and heat resistance at temperatures up to 1500 °C) properties of hot-pressed ceramic samples based on carbon-ceramic composite materials of various compositions have been determined. The tribotechnical (coefficient of friction, wear) properties of hot-pressed ceramic samples based on carbon-ceramic composite materials of various compositions have been determined.

Keywords: carbon-ceramic composite material, silicon carbide, boron silicide, compressive strength, coefficient of friction, wear

For citation: Voronov V.A., Chainikova A.S., Lebedeva Yu.E., Zhitnyuk S.V. Production, physico-mechanical and tribotechnical properties of hot-pressed carbon-ceramic composite material on the basis of silicon carbide. Aviation materials and technologies, 2022, no. 2 (67), paper no. 07. Available at: <http://www.journal.viam.ru>. DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-74-84.

Введение

В настоящее время проблема создания высокотемпературной конструкционной керамики, обладающей повышенными физико-механическими, теплофизическими и термическими свойствами в широком диапазоне температур, чрезвычайно актуальна и до сих пор в полном объеме не решена. Композиционные материалы на основе карбида кремния привлекают все большее внимание для применения их в узлах и деталях газотурбинных двигателей и установок. Особенно широкое применение углерод-керамические и керамические композиционные материалы находят в конструкциях летательных аппаратов, работающих при повышенных температурах в условиях высокой нагрузки и повышенного износа – в частности, в торцовых уплотнителях, в том числе и газодинамических, радиальных и торцовых подшипниках скольжения нового поколения с управляемым коэффициентом трения. В связи с тем, что графит и карбид кремния, а также композиционные материалы на их основе обладают экстремальными высокотемпературными антифрикционными свойствами, пары скольжения из таких материалов с низким коэффициентом трения способны существенно снизить энергопотребление механизмов, обеспечить высокий уровень надежности их работы и значительно повысить долговечность [1].

В сочетании с набором других характеристик карбида обеспечивают высокий ресурс работы механизмов, который на порядок больше, чем у существующих в настоящее время традиционных конструкционных материалов. Кроме того, дисперсно-упрочненные углерод-керамические и керамические композиционные материалы на основе карбида кремния остаются самыми перспективными материалами для применения в качестве высокотемпературных пар трения из-за низкой себестоимости, доступности сырья, высокой износостойкости и коррозионной стойкости, а также из-за относительно небольшой плотности и экологической чистоты производства.

Наряду с технологическими сложностями получения (спекание порошка при высоких температурах при наличии и отсутствии связок и активирующих добавок, горячее прессование, реакционносвязанный и рекристаллизованный карбид кремния, силицированный графит и др. [2–14]) самих керамических материалов на основе SiC накладываются жесткие ограничения на геометрическую форму получаемых заготовок (цилиндры, пластины, кольца). Как следствие, одной из сложнейших задач является механическая обработка и изготовление деталей сложных форм из-за высокой твердости и хрупкости карбидокремниевой керамики. При этом содержание свободного кремния в составе силицированных графитов или реакционно-спеченном карбиде кремния значительно снижает уровень свойств деталей на их основе – в частности, жаростойкость, износостойкость и коррозионную стойкость. Следующей трудностью является сложность и избыточные трудозатраты на механическую обработку деталей на основе силицированных графитов или реакционно-спеченного карбида кремния, при которой требуется дорогостоящий алмазный инструмент [2–23].

Широко применяемыми материалами для производства пар трения авиационных газотурбинных двигателей являются высокоуглеродистые хромистые твердокалящиеся стали, низкоуглеродистые легированные конструкционные стали с поверхностным упрочнением, теплопрочные и коррозионностойкие высокоуглеродистые легированные стали и сплавы. Разрабатываются также новые теплостойкие подшипниковые стали и органические пластики для высоконагруженных узлов трения [3–7].

В качестве неметаллических материалов пар трения в промышленности используются реакционно-спеченный карбид кремния (SiC), силицированный графит, оксид циркония (ZrO_2) или алюминия (Al_2O_3) и нитрид кремния (Si_3N_4) [5, 7, 9].

Высокая твердость, термостойкость, а также благоприятное сочетание других физико-механических параметров сверхтвердых композиционных материалов на основе карбида кремния позволяют минимизировать износ узлов трения, повысить надежность и ресурс деталей летательного аппарата и механизмов авиационного двигателя.

Основными факторами, определяющими и стимулирующими применение сверхтвердых композиционных материалов в авиации, являются [5–23]:

- увеличение тяговых характеристик;
- снижение весовых и габаритных показателей;
- значительное увеличение ресурса деталей и узлов;
- улучшение экологии окружающей среды.

Данная работа направлена на исследование влияния содержания и морфологии исходных компонентов на фазовый состав и микроструктуру углерод-керамических композиционных материалов, а также на определение физико-механических, термических и триботехнических свойств керамических образцов на их основе.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 14.1. «Конструкционные керамические композиционные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [3].

Материалы и методы

В данной работе для определения физико-механических, термических и триботехнических свойств углерод-керамических композиционных материалов на основе карбида кремния на установке горячего прессования изготовлены образцы Ø125 мм и высотой 10 мм. Для получения образцов на основе композиционного материала C/SiC использовали порошок силицида бора (SiB₄) со средним размером частиц 27,6 мкм, содержащий примеси, % (по массе): 0,11 C; 0,32 O; 0,06 Fe; порошок графита МПГ-7 со средней длиной чешуек 12,62 мкм, содержащий примеси, % (по массе): 0,58 O; 0,11 S; 0,062 Na; 0,17 Fe. Содержание исходных компонентов в композиционном материале C/SiC варьировалось в следующем диапазоне: (1-x)C/xSiB₄ (где x = 0,4–0,6).

Для получения композиционного материала C/SiC с равномерным распределением частиц в объеме сначала проводили измельчение порошка силицида бора в планетарной мельнице в течение не менее 1 ч при скорости вращения размольных стаканов не менее 300 об/мин. Материал размольной гарнитуры – карбид вольфрама (WC). Затем суспензию помещали в сушильный шкаф при температуре 80 °С для удаления жидкой фазы до постоянной массы. Средний размер частиц измельченного порошка составлял 1,32 мкм. Далее к полученному порошку добавляли необходимое количество графита и просеивали через сито с ячейками 100 мкм. Для равномерного смешивания процедуру повторяли 7 раз. Далее полученный шихтовой материал загружали в пресс-форму и проводили спекание на установке горячего прессования в атмосфере аргона при температуре до 1700 °С, скорости нагрева до 15 °С/мин и выдержке при целевой температуре до 90 мин, усилие прессования составляло не более 50 МПа. С целью удаления загрязнений и остатков графита с поверхности спеченного образца его очищали в пескоструйной камере электрокорундом.

Далее образец помещали в 20 %-ный водный раствор фенолформальдегидной смолы СФ-010 на 90 мин с последующим многоступенчатым пиролизом в графитовой засыпке в атмосферной печи при температуре до 800 °С в течение 8 ч. Данный процесс (пропитку и пиролиз) повторяли до 3 раз для достижения требуемых значений плотности и открытой пористости.

Измерение значений открытой пористости и кажущейся плотности образцов проводили с помощью лабораторных аналитических весов при гидростатическом взвешивании по ГОСТ 2409–95.

Микроструктуру образцов исследовали методом растровой электронной микроскопии, фазовый состав определяли на полированной поверхности с помощью рентгеновского дифрактометра в монохроматическом $\text{Cu K}\alpha$ -излучении.

Исследование жаростойкости и термостойкости образцов в диапазоне температур 20–1500 °С проводили в высокотемпературных камерных печах СНОЛ. При исследовании жаростойкости контролировали изменение массы: $(\Delta m/m_0) \cdot 100\%$, $\Delta m = m_1 - m_0$, где m_0 – масса исходного образца; m_1 – масса образца после испытания в высокотемпературной печи. Испытания образцов на термостойкость проводили с резким охлаждением в воде с температуры 1500 °С.

Для измерения предела прочности при статическом трехточечном изгибе ($\sigma_{\text{изг}}$) образцы разрезали на балки размером 10×5×60 мм, а затем шлифовали до шероховатости $R_a \approx 0,3$ мкм алмазным инструментом. Фаски со всех балок снимали для минимизации эффекта концентрации напряжений. Испытания на изгиб проводили четырехточечным методом по ГОСТ Р 57749–2017 со скоростью нагружения 0,5 мм/мин и расстоянием между опорами 40 мм.

Для измерения предела прочности при сжатии ($\sigma_{\text{сж}}$) использовали образцы размером $\varnothing 10 \times 25$ мм, а затем шлифовали до шероховатости $R_a \approx 0,3$ мкм алмазным инструментом. Испытания проводили по ГОСТ Р 57606–2017.

Определение триботехнических параметров проводили с использованием трибометра по нормативной документации НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ. Для измерения коэффициента трения образцы разрезали на диски размером $\varnothing 50 \times 10$ мм, а затем шлифовали до шероховатости $R_a \approx 0,3$ мкм алмазным инструментом. Контртелом являлся «палец» из стали 95X18; скорость скольжения достигала 0,1 м/с, нагрузка – до 70 Н, продолжительность испытания 60 мин.

Результаты и обсуждение

В результате спекания шихтовых материалов, состоящих из силицида бора и графита в различных соотношениях, методом горячего прессования получены углерод-керамические образцы $\varnothing 125$ мм и высотой 10 мм. В табл. 1 представлены значения открытой пористости и кажущейся плотности таких образцов, определенные методом гидростатического взвешивания.

Таблица 1

Результаты определения открытой пористости и кажущейся плотности горячепрессованных образцов углерод-керамических композиционных материалов

Состав	Кажущаяся плотность, %	Открытая пористость, %
C40S60	103,6	6,84
C45S55	99,2	9,23
C50S50	93,6	15,31
C55S45	91,1	21,68
C60S40	89,5	23,16

Следует отметить, что с увеличением содержания графита в составе углерод-керамического материала с 40 до 60 % (объемн.) происходило резкое увеличение открытой пористости до 23,16 %. При этом для образца состава C40S60 кажущаяся плотность превысила 100 %, что может быть вызвано избыточным образованием карбидных фаз. Для достижения необходимого уровня надежности и долговечности высокотемпературных узлов трения значение открытой пористости не должно превышать 8 %. В связи с высокими значениями открытой пористости образцы пропитали 20 %-ным водным раствором

фенолформальдегидной смолы СФ-010 в течение 90 мин и далее проводили многоступенчатый пиролиз в графитовой засыпке в атмосферной печи. В табл. 2 представлены значения открытой пористости и кажущейся плотности образцов из углерод-керамических материалов после двукратной пропитки фенолформальдегидной смолой и пиролиза, определенные методом гидростатического взвешивания. После пропитки смолой и пиролиза значения открытой пористости значительно снизились – с 23,1 до 4,11 %. Однако для образца С60S40 потребовалось проведение трехкратной пропитки фенолформальдегидной смолой и пиролиза для достижения требуемого значения открытой пористости – после двух процессов значение составляло 8,78 %. При этом динамика снижения значений открытой пористости для образцов, содержащих >50 % (объемн.) графита, значительно выше, по-видимому, из-за размера пор.

Таблица 2

Результаты определения открытой пористости и кажущейся плотности горячепрессованных образцов углерод-керамических композиционных материалов после пропитки фенолформальдегидной смолой и пиролиза

Состав	Кажущаяся плотность, %	Открытая пористость, %
С40S60	Без пропитки	
С45S55	99,6	4,11
С50S50	98,6	4,39
С55S45	98,2	4,65
С60S40	98,3*	5,68*

* Проведены трехкратная пропитка фенолформальдегидной смолой и пиролиз.

Методом рентгенофазового анализа установлен фазовый состав образцов на основе углерод-керамических композиционных материалов различных составов, дифрактограммы которых представлены на рис. 1. Для материалов составов С50S50, С55S45 и С60S40 основными фазами являлись углерод (графит), гексаборид кремния, карбид кремния кубической модификации и незначительное количество карбида бора. Более того, для данных составов методом Ритвельда установлено количественное содержание основных фаз, % (по массе): углерод (графит) – основная; гексаборид кремния – от 24,1 до 27,2; карбид кремния – от 13,7 до 19,2; карбид бора – от 1,3 до 2,8. Установлено, что в углерод-керамических материалах, содержащих >55 % (объемн.) силицида бора в составе, содержание карбида кремния достигает 27,1 % (по массе), карбида бора – до 5,4 % (по массе), при этом на дифрактограммах появляются рефлексы, относящиеся к свободному кремнию, содержание которого не превышает 1,3 % (по массе).

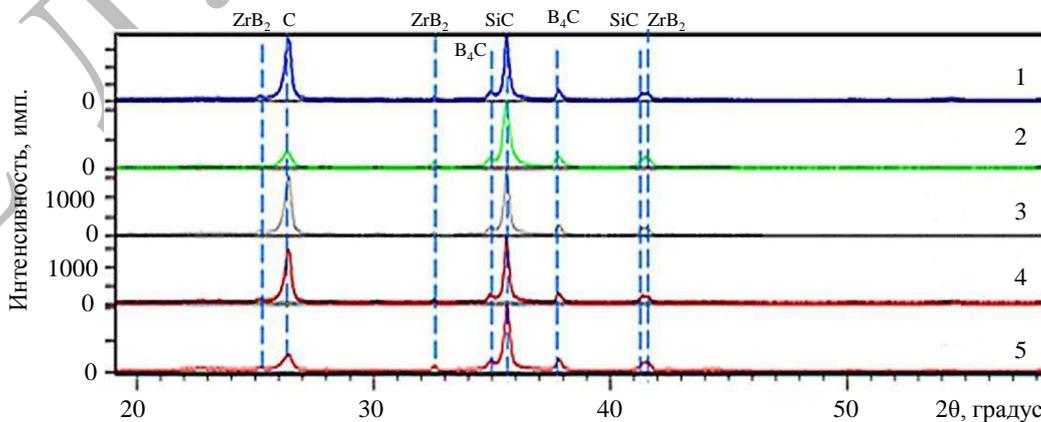


Рис. 1. Дифрактограммы углерод-керамических композиционных материалов составов С40S60 (1), С45S55 (2), С50S50 (3), С55S45 (4) и С60S40 (5)

На рис. 2 представлена микроструктура образцов на основе углерод-керамических материалов с минимальным (40 % (объемн.)) и максимальным (60 % (объемн.)) содержанием графита в составе. В случае материала состава C40S60 микроструктура представлена непрерывной фазой светло-серого цвета, в которой равномерно распределена фаза темно-серого цвета. Размер частиц фазы темно-серого цвета достигал 23 мкм, средний размер 15,7 мкм. В объеме материала наблюдались частицы белого цвета, размер которых не превышал 1 мкм. Локально наблюдались закрытые поры, размер которых также не превышал 1 мкм. В случае материала состава C60S40 микроструктура также представлена непрерывной фазой светло-серого цвета, в которой равномерно распределена фаза темно-серого цвета. Средний размер частиц фазы темно-серого цвета составлял 13,4 мкм. В объеме материала наблюдались частицы белого цвета, размер которых не превышал 1 мкм. Наблюдались закрытые поры, размер которых также не превышал 2–3 мкм.

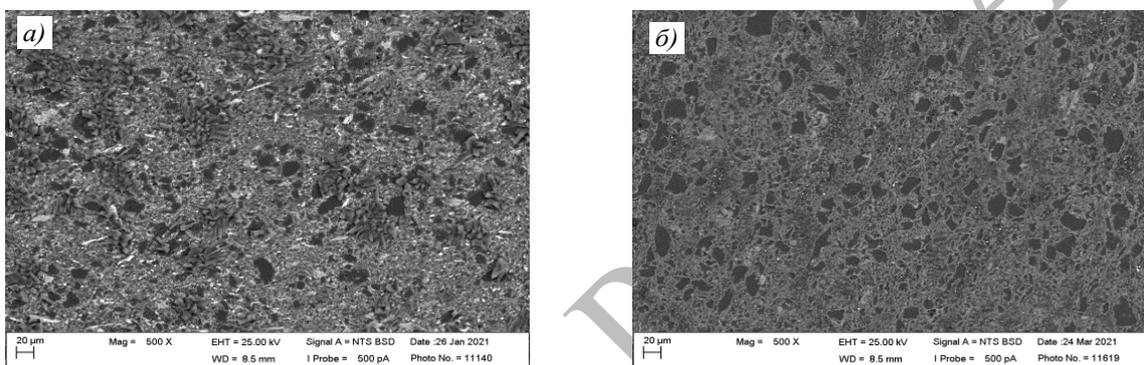


Рис. 2. Микроструктура углерод-керамических композиционных материалов составов C40S60 (а) и C60S40 (б)

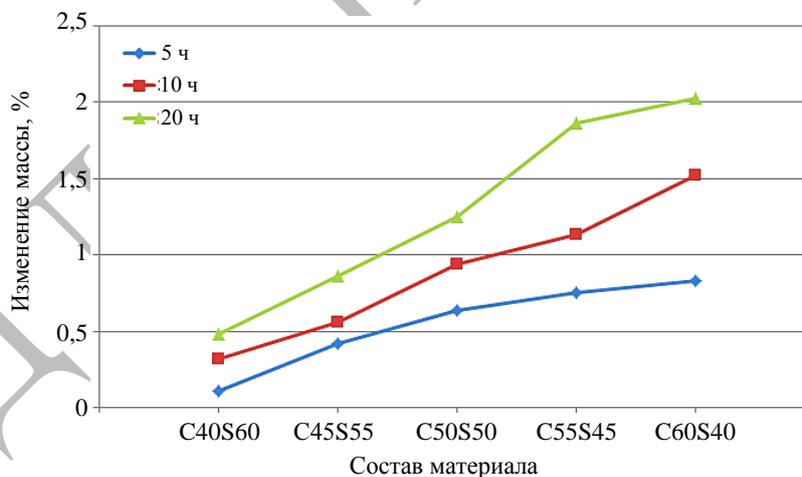


Рис. 3. Результаты окислительной стойкости образцов из углерод-керамических композиционных материалов

Исследование жаростойкости образцов из углерод-керамического материала при температуре 1500 °С в течение от 5 до 20 ч представлено на рис. 3. Испытания проводили в высокотемпературных камерных печах в атмосфере воздуха. Образцы из углерод-керамического материала состава C40S60 обладали наилучшей жаростойкостью, изменение массы образцов после 20 ч при температуре 1500 °С составило +0,48 % (по массе). Образцы из углерод-керамического материала состава

C60S40 обладали крайне низкой жаростойкостью, изменение массы образцов после 20 ч при температуре 1500 °С составило +2,03 % (по массе). Во всех образцах, содержащих графит >50 % (объемн.), происходило более активное окисление, чем в образцах, в которых преобладала керамическая фаза и содержался свободный кремний, образующие защитную пленку из боросиликатного стекла на поверхности, препятствующую быстрой диффузии кислорода в объем образца.

Испытания образцов из углерод-керамических материалов на термостойкость проводили следующим образом: образцы нагревали до температуры 1500 °С и выдерживали в течение 30 мин, далее их доставали из камеры высокотемпературной печи и переносили в тигель с холодной водой. Охлаждение образца до температуры 40–50 °С происходило за 3–4 с. Образцы составов C40S60, C45S55 и C60S40 выдержали 1 цикл, при котором происходило полное разрушение образцов. Образцы составов C55S45 и C50S50 выдержали 3 цикла, после чего происходило полное разрушение образцов.

Для определения значений предела прочности при статическом четырехточечном изгибе образцов из углерод-керамических материалов подготовлены балки с размером 10×5×60 мм. Результаты испытаний приведены на рис. 4, а. Максимальным значением предела прочности при изгибе обладает образец состава C40S60 – $\sigma_{\text{изг}} = 297$ МПа, наименьшее значение у образца состава C60S40 – $\sigma_{\text{изг}} = 112$ МПа. При этом следует отметить, что после термической обработки при температуре 1500 °С в течение 1 ч значения предела прочности при изгибе снизились на 9–26 % относительно исходных значений.

Для определения значений предела прочности при сжатии образцов из углерод-керамических материалов подготовлены образцы размером $\varnothing 10 \times 25$ мм. Результаты испытаний приведены на рис. 4, б. Максимальным значением предела прочности при сжатии обладает образец состава C40S60 – $\sigma_{\text{сж}} = 531$ МПа, наименьшее значение у образца состава C60S40 – $\sigma_{\text{сж}} = 283$ МПа. При этом следует отметить, что после термической обработки при температуре 1500 °С в течение 1 ч значения предела прочности при сжатии снизились на 7–25 % относительно исходных значений.

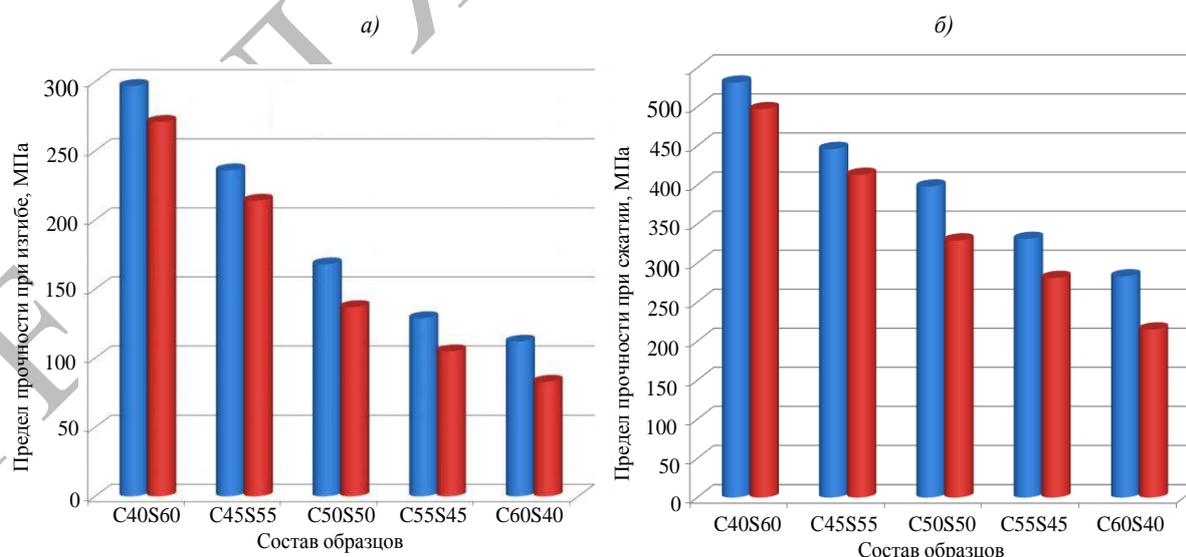


Рис. 4. Результаты испытаний по определению пределов прочности при изгибе (а) и сжатии (б) образцов в исходном состоянии (■) и после термической обработки при температуре 1500 °С в течение 1 ч (■)

Таблица 3

**Результаты определения коэффициента сухого трения горячепрессованных образцов
углерод-керамических композиционных материалов после пропитки
фенолформальдегидной смолой и пиролиза**

Состав	Средний коэффициент трения при нагрузке, Н			
	5	25	50	70
C40S60	0,2817	0,2866	0,2924	0,2962
C45S55	0,2717	0,2796	0,2824	0,2882
C50S50	0,2117	0,2466	0,2514	0,2542
C55S45	0,2125	0,2295	0,2344	0,2409
C60S40	0,1645	0,1745	0,1764	0,1887

Из полученных данных физико-механических свойств установлено, что наличие керамической фазы приводит к увеличению прочностных характеристик и сохранению их после термического воздействия.

Коэффициент трения определяли с использованием трибометра по нормативной документации НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ (табл. 3). Для проведения испытаний образцы разрезали на диски размером $\varnothing 50 \times 10$ мм. Контртелом являлся «палец» из стали 95X18. Скорость скольжения достигала 0,1 м/с, нагрузка – от 5 до 70 Н, продолжительность испытания 60 мин. В результате образцы составов C50S50, C55S45 и C60S40, содержащие в составе >50 % (объемн.) графита, обладали наименьшими значениями коэффициента сухого трения, который достигал при нагрузке 70 Н – не более 0,2542. С увеличением содержания керамической фазы в образцах составов C40S60 и C45S55 значения коэффициента трения возрастали до 0,2962. При этом износ пары трения не превышал 0,012 мкм за 60 мин.

Заключения

Методом искрового плазменного спекания получены образцы керамических композиционных материалов на основе C/SiC и установлено влияние содержания и морфологии исходных компонентов, силицида бора и графита, технологических параметров механического воздействия на фазовый состав и микроструктуру углерод-керамических композиционных материалов.

Определены физико-механические свойства образцов углерод-керамических композиционных материалов – в частности, значения предела прочности при сжатии находились в диапазоне от 283 до 531 МПа, а значения предела прочности при изгибе достигали 297 МПа. Проведены испытания по определению термических (жаростойкость и термостойкость при температурах до 1500 °С) свойств горячепрессованных керамических образцов на основе углерод-керамических композиционных материалов различного состава. Определены их физико-механические свойства после термического воздействия, а также триботехнические свойства (коэффициент трения и износ) горячепрессованных образцов на основе углерод-керамических композиционных материалов различного состава. Коэффициент трения в паре со сталью 95X18 не превышал 0,29 за 60 мин.

Список источников

1. Климов А.К., Климов Д.А., Низовцев В.Е., Ухов П.А. Эффективность применения наноструктурных композиционных материалов и изделий из них в авиационной промышленности // Труды МАИ. 2013. № 67. URL: <https://mai.ru/upload/iblock/57e/57e4cd1f09a45018e47f27cb108d52fc.pdf>.

2. Воронов В.А., Швецов А.О., Губин С.П. и др. Влияние метода получения катодного материала состава $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ на электрохимические характеристики литий-ионного аккумулятора // Журнал неорганической химии. 2016. Т. 61. № 9. С. 1211–1217.
3. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
4. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Никелевые литейные жаропрочные сплавы нового поколения // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 36–52.
5. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Ечин А.Б. Развитие технологии направленной кристаллизации литейных высокожаропрочных сплавов с переменным управляемым температурным градиентом // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 5. С. 24–38. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-5-24-38.
6. Евдокимов С.А., Щеголева Н.Е., Сорокин О.Ю. Керамические материалы в авиационном двигателестроении (обзор) // Труды ВИАМ. 2018. № 12 (72). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.10.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-54-61.
7. Каблов Е.Н., Жестков Б.Е., Гращенков Д.В. Исследование окислительной стойкости высокотемпературного покрытия на SiC-материале под воздействием высокоэнтальпийного потока // Теплофизика высоких температур. 2017. Т. 55. № 6. С. 704–711.
8. Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Каблов Е.Н. Получение нитевидных кристаллов карбида кремния с применением золь-гель метода в объеме SiC-керамики // Композиты и наноструктуры. 2014. Т. 6. № 4. С. 198–211.
9. Громов В.И., Курпякова Н.А., Коробова Е.Н., Седов О.В. Новая теплостойкая сталь для авиационных подшипников // Труды ВИАМ. 2019. № 2 (74). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.10.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-2-17-23.
10. Кулагина Г.С., Железина Г.Ф., Левакова Н.М. Антифрикционные органопластики для высоконагруженных узлов трения // Труды ВИАМ. 2019. № 2 (74). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.10.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-2-89-96.
11. Болсуновская Т.А., Ефимочкин И.Ю., Севастьянов Н.В., Бурковская Н.П. Влияние марки графита в качестве твердой смазки на триботехнические свойства металлического композиционного материала // Труды ВИАМ. 2018. № 7 (67). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.10.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-7-69-77.
12. Критский В.Ю., Зубко А.И. Исследование возможности использования керамических авиационных подшипников скольжения нового поколения в конструкциях опор роторов газотурбинных двигателей // Двигатель. 2013. № 3. С. 24–26.
13. Pallini R.A. Turbine engine bearings for ultra-high temperatures // SKF Ball Bearing Journal. 1989. Vol. 234. P. 12–15.
14. Petzow G., Herrmann M. Silicon nitride ceramics // High performance non-oxide ceramics II. Berlin, Heidelberg: Springer, 2002. P. 47–167.
15. Андриевский Р.А. Нитрид кремния – синтез и свойства // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 4. С. 311–329.
16. Liu X.J., Huang Z.Y., Ge Q.M. et al. Microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics prepared by pressureless sintering with $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ as sintering additive // Journal of the European Ceramic Society. 2005. Vol. 25. No. 14. P. 3353–3359.
17. Tatarko P., Kašiarová M., Dusza J. et al. Wear resistance of hot-pressed $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ micro/nanocomposites sintered with rare-earth oxide additives // Wear. 2010. Vol. 269. No. 11. P. 867–874.
18. Herrmann M., Shen Z., Schulz I. et al. Silicon nitride nanoceramics densified by dynamic grain sliding // Journal of Materials Research. 2010. Vol. 25. No. 12. P. 2354–2361.
19. Bal B.S., Rahaman M. The rationale for silicon nitride bearings in orthopaedic applications // Advances in Ceramics-Electric and Magnetic Ceramics, Bioceramics, Ceramics and Environment. IntechOpen, 2011. P. 421–432.

20. Carrapichano J.M., Gomes J.R., Silva R.F. Tribological behaviour of Si₃N₄-BN ceramic materials for dry sliding applications // *Wear*. 2002. Vol. 253. No. 9–10. P. 1070–1076.
21. Liu J., Yang J., Yu Y. et al. Self-Lubricating Si₃N₄-based composites toughened by in situ formation of silver // *Ceramics International*. 2018. Vol. 44. No. 12. P. 14327–14334.
22. Sun Q., Yang J., Yin B. et al. High toughness integrated with self-lubricity of Cu-doped Sialon ceramics at elevated temperature // *Journal of the European Ceramic Society*. 2018. Vol. 38. No. 7. P. 2708–2715.
23. Sun Q., Wang Z., Yang J. et al. High-performance TiN reinforced Sialon matrix composites: A good combination of excellent toughness and tribological properties at a wide temperature range // *Ceramics International*. 2018. Vol. 44. No. 14. P. 17258–17265.

References

1. Klimov A.K., Klimov D.A., Nizovtsev V.E., Ukhov P.A. The effectiveness of the use of nanostructured composite materials and products from them in the aviation industry. Proceedings of the MAI. 2013, no. 67. Available at: <https://mai.ru/upload/iblock/57e/57e4cd1f09a45018e47f27cb108d52fc.pdf>.
2. Voronov V.A., Shvetsov A.O., Gubin S.P. et al. Influence of the method of obtaining cathode material of the composition LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O₂ on the electrochemical characteristics of a lithium-ion battery. *Zhurnal neorganicheskoy khimii*, 2016, vol. 61, no. 9, pp. 1211–1217.
3. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
4. Kablov E.N., Petrushin N.V., Svetlov I.L., Demonis I.M. Nickel foundry heat resisting alloys of new generation. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2012, no. 5, pp. 36–52.
5. Kablov E.N., Bondarenko Yu.A., Echin A.B. Development of technology of cast superalloys directional solidification with variable controlled temperature gradient. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. 5, pp. 24–38. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-5-24-38.
6. Evdokimov S.A., Shchegoleva N.E., Sorokin O.Yu. Ceramic materials aviation engineering (review). *Trudy VIAM*, 2018, no. 12 (72), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 1, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-54-61.
7. Kablov E.N., Zhestkov B.E., Grashchenkov D.V. Investigation of the oxidation resistance of a high-temperature coating on SiC-material under the influence of a high-enthalpy flow. *Teplofizika vysokikh temperatur*, 2017, vol. 55, no. 6, pp. 704–711.
8. Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Kablov E.N. Obtaining whiskers of silicon carbide using the sol-gel method in the volume of SiC-ceramics. *Kompozity i nanostrukturny*, 2014, vol. 6, no. 4, pp. 198–211.
9. Gromov V.I., Kurpyakova N.A., Korobova E.N., Sedov O.V. New heat resistant steel for aircraft bearings. *Trudy VIAM*, 2019, no. 2 (74), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 1, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-2-17-23.
10. Kulagina G.S., Zhelezina G.F., Levakova N.M. Antifriction organoplastics for high-loaded friction knots. *Trudy VIAM*, 2019, no. 2 (74), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 1, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-2-89-96.
11. Bolsunovskaya T.A., Efimochkin I.Yu., Sevostyanov N.V., Burkovskaya N.P. The graphite grades lubrication effect on tribotechnical properties of the metallic composite material. *Trudy VIAM*, 2018, no. 7 (67), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 1, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-7-69-77.
12. Kritsky V.Yu., Zubko A.I. Investigation of the possibility of using ceramic aviation bearings of a new generation in the structures of rotor bearings for gas turbine engines. *Dvigatel*, 2013, no. 3, pp. 24–26.
13. Pallini R.A. Turbine engine bearings for ultra-high temperatures. *SKF Ball Bearing Journal*, 1989, vol. 234, pp. 12–15.
14. Petzow G., Herrmann M. Silicon nitride ceramics. High performance non-oxide ceramics II. Berlin, Heidelberg: Springer, 2002, pp. 47–167.

15. Andrievsky R.A. Silicon nitride-synthesis and properties. *Uspekhi khimii*, 1995, vol. 64, no. 4, pp. 311–329.
16. Liu X.J., Huang Z.Y., Ge Q.M. et al. Microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics prepared by pressureless sintering with MgO–Al₂O₃–SiO₂ as sintering additive. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, vol. 25, no. 14, pp. 3353–3359.
17. Tatarko P., Kašiarová M., Dusza J. et al. Wear resistance of hot-pressed Si₃N₄/SiC micro/nanocomposites sintered with rare-earth oxide additives. *Wear*, 2010, vol. 269, no. 11, pp. 867–874.
18. Herrmann M., Shen Z., Schulz I. et al. Silicon nitride nanoceramics densified by dynamic grain sliding. *Journal of Materials Research*, 2010, vol. 25, no. 12, pp. 2354–2361.
19. Bal B.S., Rahaman M. The rationale for silicon nitride bearings in orthopaedic applications. *Advances in Ceramics-Electric and Magnetic Ceramics, Bioceramics, Ceramics and Environment*, IntechOpen, 2011, pp. 421–432.
20. Carrapichano J.M., Gomes J.R., Silva R.F. Tribological behaviour of Si₃N₄–BN ceramic materials for dry sliding applications. *Wear*, 2002, vol. 253, no. 9–10, pp. 1070–1076.
21. Liu J., Yang J., Yu Y. et al. Self-Lubricating Si₃N₄-based composites toughened by in situ formation of silver. *Ceramics International*, 2018, vol. 44, no. 12, pp. 14327–14334.
22. Sun Q., Yang J., Yin B. et al. High toughness integrated with self-lubricity of Cu-doped Sialon ceramics at elevated temperature. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, vol. 38, no. 7, pp. 2708–2715.
23. Sun Q., Wang Z., Yang J. et al. High-performance TiN reinforced Sialon matrix composites: A good combination of excellent toughness and tribological properties at a wide temperature range. *Ceramics International*, 2018, vol. 44, no. 14, pp. 17258–17265.

Информация об авторах

Воронов Всеволод Андреевич, начальник сектора, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Чайникова Анна Сергеевна, начальник Научно-исследовательского отделения, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Лебедева Юлия Евгеньевна, заместитель начальника лаборатории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Житнюк Сергей Викторович, ведущий инженер, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Vsevolod A. Voronov, Head of Sector, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Anna S. Chainikova, Head of Scientific-Research Bureau, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Yulia E. Lebedeva, Deputy Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Sergey V. Zhitnyuk, Leading Engineer, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 20.10.2021; одобрена и принята к публикации после рецензирования 08.11.2021.

The article was submitted 20.10.2021; approved and accepted for publication after reviewing 08.11.2021.

Научная статья

УДК 669.046.516.2

DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-85-96

МАГНЕТРОННОЕ НАПЫЛЕНИЕ ОБОЛОЧКИ ЖЕЛЕЗА И МИКРОВКЛЮЧЕНИЯ В МИКРОПРОВОДАХ PrDyFeCoB

Е.В. Дворецкая¹, Д.В. Королев², В.П. Пискорский²,
Р.А. Валеев², О.В. Коплак¹, Р.Б. Моргунов²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия; office@icp.ac.ru

²Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. В микропроводах PrDyFeCoB, полученных экстракцией висящей капли расплава, путем сканирования построены многослойные карты распределения химических элементов. Срез микропровода приготовлен ионной резкой ионами Ar так, чтобы исключить посторонние примеси в процессе приготовления образца. Обнаружено, что помимо микровключений DyFeB в них имеются включения Pr. Определены размеры этих включений (0,5–5 мкм) и степень однородности распределения элементов в аморфной части микропроводов. Установлено распределение химических элементов в двухслойных микропроводах, полученных напылением слоя железа на исходный микропровод PrDyFeCoB.

Ключевые слова: аморфные микропровода, редкоземельные сплавы, магнитные фазы, химический анализ, микровключения, микроструктура, быстрая закалка

Для цитирования: Дворецкая Е.В., Королев Д.В., Пискорский В.П., Валеев Р.А., Коплак О.В., Моргунов Р.Б. Магнетронное напыление оболочки железа и микровключения в микропроводах PrDyFeCoB // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 2 (67). Ст. 08. URL: <http://www.journal.viam.ru>. DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-85-96.

Scientific article

MAGNETRON SPUTTERING OF THE IRON SHELL AND MICROINCLUSIONS IN MICROWIRES PrDyFeCoB

E.V. Dvoretzskaya¹, D.V. Korolev², V.P. Piskorskii²,
R.A. Valeev², O.V. Koplak¹, R.B. Morgunov²

¹The Institute of Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow region; Russia; office@icp.ac

²Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. Multilayer maps of the distribution of chemical elements are constructed by scanning in PrDyFeCoB microwires obtained by extraction of a hanging melt drop. The section of the microwire was prepared by ion cutting with Ar ions, so as to exclude foreign impurities during the preparation of the sample. It was found that in addition to DyFeB microinclusions, there are Pr inclusions in them. The sizes of these inclusions (of 0.5–5 microns) and the degree of uniformity of the distribution of elements in the amorphous part of the microwires are determined. The distribution of chemical elements in two-layer microwires obtained by magnetron sputtering an iron layer on the initial PrDyFeCoB microwires is established.

Keywords: amorphous microwires, rare-earth alloys, magnetic phases, chemical analysis, microinclusions, microstructure, rapid quenching

For citation: Dvoretzkaya E.V., Korolev D.V., Piskorskii V.P., Valeev R.A., Koplak O.V., Morgunov R.B. Magnetron sputtering of the iron shell and microinclusions in microwires PrDyFeCoB. Aviation materials and technologies, 2022, no. 2 (67), paper no. 08. Available at: <http://www.journal.viam.ru>. DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-85-96.

Введение

Интерес к редкоземельным микромагнитам RE–TM–B (в частности, к микропроводам) обусловлен возможными их преимуществами по сравнению с микромагнитами, изготовленными из переходных металлов. Эти преимущества заключаются в большей остаточной намагниченности и коэрцитивной силе, которые известны для макроскопических магнитов RE–TM–B [1–6]. Сплавы RE–TM–B обладают также значительной магнитострикцией, на порядок превышающей магнитострикцию переходных металлов [7]. Это делает их перспективными для стрейнтроники [8] и практических приложений, в которых требуется управление доменной структурой с помощью механических напряжений. Улучшение характеристик микромагнитов является предметом интенсивных исследований в медицине и биологии для создания магнитных микропинцетов [9–12] и в микроробототехнике, которая нуждается в микроскопических магнитах с заданным распределением намагниченности [13–17].

В ранее опубликованных работах сообщалось, что при определенных условиях быстрого охлаждения микропроводов, вытягиваемых из расплава и охлаждаемых на вращающемся цилиндре, наблюдается выпадение микровключений α -Fe [18]. При определенных условиях наблюдается самопроизвольный рост двухслойных микропроводов, в которых имеется ядро Fe и оболочка аморфно-кристаллического сплава RE–TM–B [19]. Поскольку режим затвердевания микропроводов необычен – охлаждение происходит со скоростью $\sim 10^6$ К/с, полученные образцы находятся в сильно неравновесном состоянии, характеризуются высокими внутренними механическими напряжениями [20], существенными вариациями фазового и химического состава при небольших изменениях режима экстракции. Поэтому многокомпонентные микропровода (хотя и обладают потенциально привлекательными физическими свойствами) характеризуются сложным анализом их состояния и необходимостью его многократного повторения. Следует отметить, что даже промышленно производимые аморфные микропровода FeSi в стеклянной оболочке имеют значительный разброс значений магнитных свойств [21–27].

Проблема химического анализа полученных микропроводов заключается в том, что сканирующий электронный микроскоп обычно позволяет определить поверхностное содержание элементов на срезе микропровода на глубине ~ 10 нм. С одной стороны, при этом всегда возникают вопросы к качеству среза и привнесению на его поверхность посторонних элементов режущим инструментом (обычно железа, измерение присутствия которого имеет принципиальное значение в данной работе). С другой стороны, окисление поверхности и деформация среза могут привести к неверным представлениям о химическом составе, который может сильно отличаться на срезе от состава в объеме микропровода. В серии ранее опубликованных работ, где наблюдалось обменное смещение петли гистерезиса (ОСПГ), высказано предположение о том, что его возникновение связано с наличием взаимодействия между ферромагнитным железом и ферримагнитным сплавом DyPrFeCoB. Однако для возникновения ОСПГ оказывается не обязательным иметь взаимодействие материалов с разным знаком ОСПГ. Необходимые условия могут быть созданы при высоких значениях магнитоупругих констант и существенных внутренних напряжениях, как это и имеет место в быстро охлажденных редкоземельных микропроводах. Кроме того, если случайные включения приводят к ОСПГ, то и искусственно созданный слой железа также должен вызывать аналогичный

эффект. Решение этих вопросов требует тщательного анализа типа включений, присутствующих в микропроводах, их химического состава и размеров. Поэтому цель данной работы заключалась в установлении пространственного послойного распределения химических элементов в поперечном сечении быстро охлажденного аморфного микропровода PrDyFeCoB и в обнаружении типов самопроизвольно образовавшихся включений другой фазы в нем, а также в получении данных о формировании оболочки α -Fe на таких микропроводах при магнетронном напылении.

Материалы и методы

Микропровода получены методом экстракции висящей капли расплава. Расплав PrDyFeCoB образовывался на грани спеченного магнита, разогреваемого электронным пучком. Вращающийся водоохлаждаемый латунный цилиндр захватывал жидкую каплю и вытягивал длинную нить, которая охлаждалась на поверхности цилиндра, вращающегося с линейной скоростью 20–55 м/с. Это позволяет достигать скорости охлаждения расплава $\sim(10^5\text{--}10^6)$ К/с. Цилиндр имеет проточное водяное охлаждение, в отличие от медного диска в методе спиннингования, процесс охлаждения на котором происходит за счет теплообмена с массивным (массой ~ 50 кг) медным диском диаметром 300 мм и толщиной 150 мм. Еще одной отличительной особенностью является наличие острой кромки на диске-экстракторе, с которой происходит контакт подаваемой висящей капли расплава – происходит экстракция расплава и выброс этой капли в свободное пространство камеры установки. За счет поверхностного натяжения и меньшего контакта расплава с диском-экстрактором данным методом возможно получать микропровода с сечением, близким к круглой форме.

Ранее показано, что при медленных скоростях вращения цилиндра образуются микропровода с микрокристаллической структурой, содержащие сильно-магнитную фазу 2-14-1 и имеющие высокую коэрцитивную силу. При высоких скоростях вращения цилиндра образуются микропровода, в которых доля аморфной фазы высока (может достигать 86 %), а также присутствуют слабо-магнитные ферритмагнитные фазы 1-4-1, 2-1 и др. [13]. Таким образом, подбор скорости вращения охлаждающего цилиндра позволял регулировать фазовый состав микропроводов.

В экспериментах использованы два типа микропроводов PrDyFeCoB:

- микропровода с включениями, спонтанно образовавшимися в матрице PrDyFeCoB в процессе быстрого охлаждения;
- аморфные микропровода с оболочкой α -Fe, созданной методом магнетронного напыления.

Получены микропровода диаметром 60–70 мкм и длиной 5–10 мм. Для напыления на них слоя железа использовали магнетрон с вакуумом 0,1 Па и с мишенью α -Fe (чистота 99,9 %). Перед напылением поверхность микропроводов тщательно промывали и обезжировали в ультразвуковой ванне с ацетоном. Для того чтобы обеспечить равномерное напыление железа со всех сторон микропровода, в процессе напыления микропровод вращали с помощью специально сконструированного держателя.

Для установления факта наличия включений и определения их химического состава использована методика, позволяющая производить многократное сканирование при разных глубинах проникновения электронов в материал. При этом наложение сканов дает представление об объемном распределении элементов. Электронно-микроскопические изображения, результат энергодисперсионного химического анализа и картирование химических элементов в торце микропроводов получены с помощью сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения Tescan Clara. Поперечный срез микропроводов выполнен на установке ионного травления и ионной полировки Technoorg Linda SEMPrep2. Ионная резка ионами Ar^+ длится 2,5 ч, что позволяет получить срез, не загрязненный посторонними атомами.

Результаты и обсуждения

На рис. 1 представлены рефлексы электронной дифракции микропроводов типов 1 и 2 с железной оболочкой.

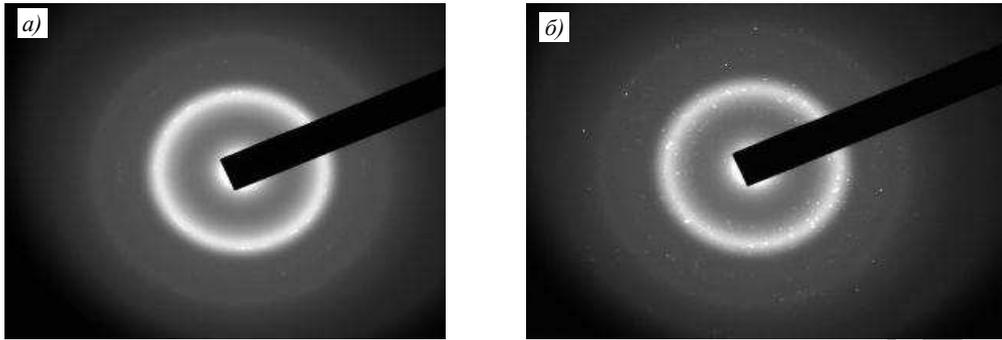


Рис. 1. Изображение, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, и рефлексы электронной дифракции образцов типов 1 (а) и 2 (б)

Спектр на рис. 1, а получен в центральной области микропровода, далекой от напыленной оболочки, так что его следует относить к материалу микропровода. Видно, что образцы типа 1 представляют собой аморфный материал с нанокристаллическими включениями. Поэтому на электронограмме наблюдаются сплошные кольца, указывающие на присутствие значительного структурного беспорядка. На рис. 1, б спектр содержит кроме сплошных колец точечные рефлексы, которые, по-видимому, соответствуют слою поликристаллического железа, напыленного на микропровод.

На рис. 2 приведены электронно-микроскопическое изображение торца микропровода типа 1 (рис. 2, а) и результат энергодисперсионного химического анализа в виде распределения химических элементов (Fe, Co, Pr, Dy) на торце микропровода типа 1, полученных при ускоряющем напряжении 15 кВ (рис. 2, б–д).

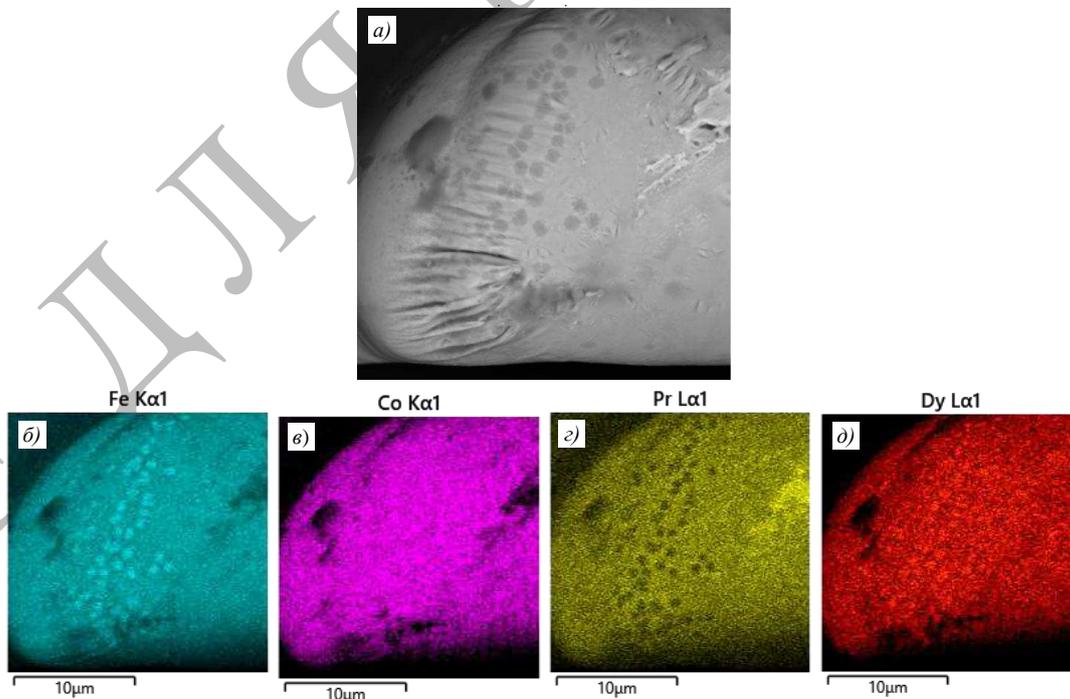


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение торца микропровода типа 1 (а) и распределения химических элементов на торце этого микропровода (б–д), определенные методом энергодисперсионного химического анализа при ускоряющем напряжении 15 кВ

На электронно-микроскопическом изображении видны включения. Увеличение яркости соответствует увеличению концентрации каждого элемента. На рис. 2, б хорошо видны светлые области размером 0,5–1 мкм, которые соответствуют локальному обогащению железом, хотя изменения концентрации кобальта в этих областях не наблюдается (рис. 2, в). На рис. 2, г видно, что в этих же областях наблюдается уменьшение концентрации празеодима. При этом имеет место обогащение этих областей диспрозием (рис. 2, д). Можно сделать вывод, что наблюдаются включения типа DyFeB, ранее многократно описанные в научно-технической литературе и вызывающие интерес из-за их уникальных магнитных свойств в аморфном состоянии, в котором возникает спиновая структура по типу изинговского спинового стекла.

На рис. 3 продемонстрирована неоднородность распределения включений по сечению образца. В основном включения DyFeB сосредоточены вблизи поверхности образца, где скорость охлаждения расплава максимальная. Это свидетельствует о том, что такие включения при нормальных условиях энергетически невыгодны и зафиксированы в аморфной матрице микропровода при ее быстром затвердевании, которое не позволяет за время охлаждения выровнять концентрации элементов диффузией.

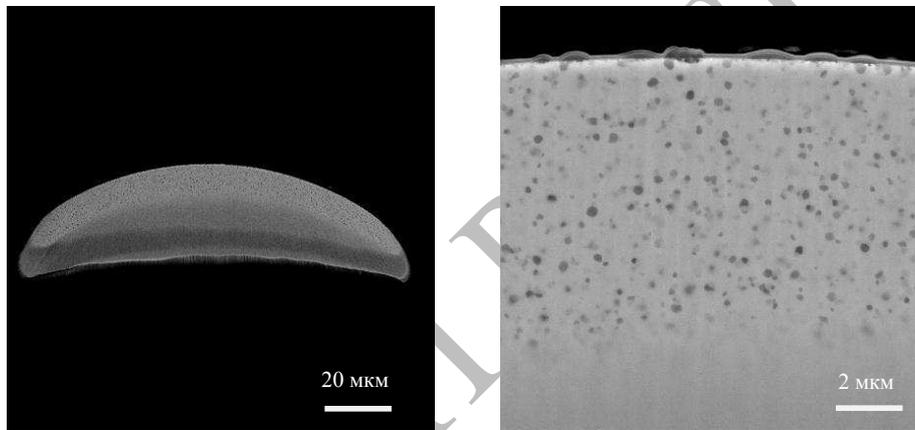


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения торца микропровода типа 1 после ионной полировки

Увеличение ускоряющего напряжения до 20 кВ ведет к сканированию более глубоких слоев, которые находятся дальше от поверхности (рис. 4, а). При этом включения DyFeB оказываются уже почти не видны, но виден избыток празеодима линейным размером 5 мкм. На рис. 4, б представлены массовые доли химических элементов, полученные усреднением при нескольких ускоряющих напряжениях на разной глубине. Результаты измерения средних значений концентраций приведены в табл. 1. Видно, что помимо основных элементов в микропроводе присутствуют кислород и медь в незначительных количествах. Присутствие меди можно объяснить тем, что микропровод охлаждался на латунном вращающемся цилиндре.

Таблица 1

Атомные концентрации элементов в микропроводе типа 1, использованном для напыления железа

Элемент	Тип линии*	Концентрация элемента, % (атомн.)
Fe	К-серия	51,62
Co	К-серия	29,74
Pr	Л-серия	6,77
Dy	Л-серия	4,64
O	К-серия	5,88
Cu	К-серия	1,34

* Буквы К и Л означают спектральные атомные серии переходов, использованные для определения концентраций.

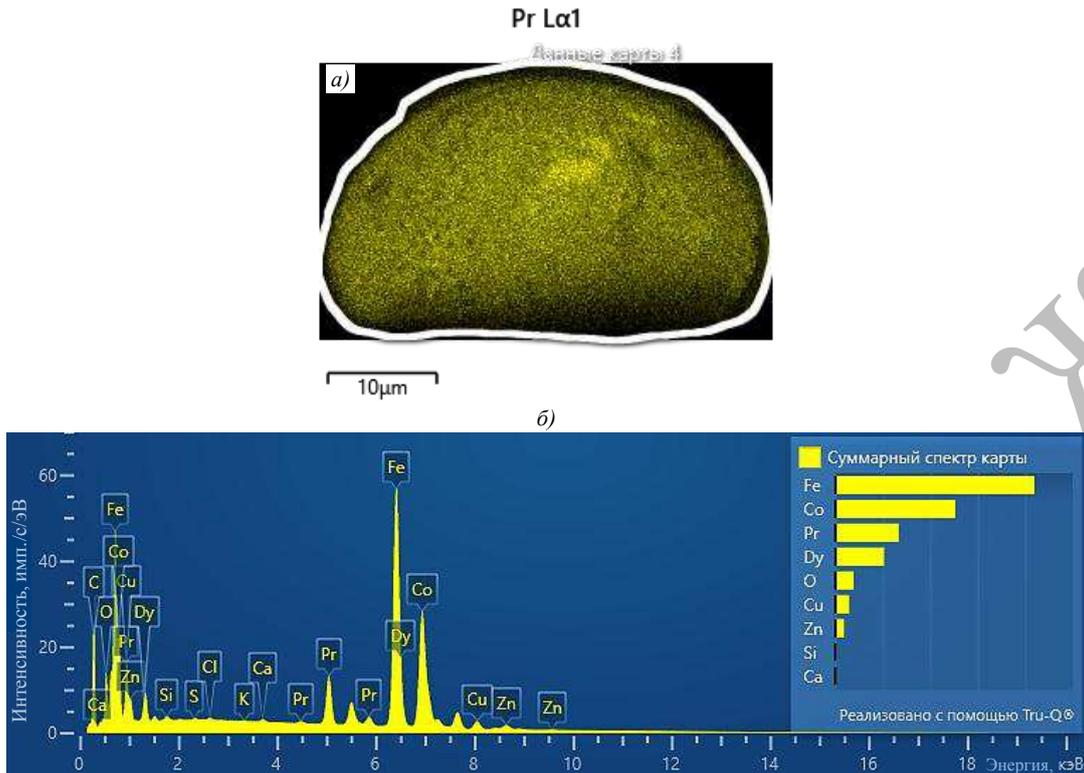


Рис. 4. Электронно-микроскопическое наложение карт химических элементов (а) и суммарный спектр (б), полученный с помощью энергодисперсионного химического анализа, торца микропровода типа 1 при ускоряющем напряжении 20 кВ

Далее исследовали результаты напыления железа на микропровод. Ранее сообщалось, что такое напыление приводит к ОСПГ [18], однако при этом не было установлено, каков слой железа, какой он толщины и какова его структура. Поэтому в данной статье устраняется эта неопределенность с помощью электронно-микроскопического исследования торца микропровода. На рис. 5 отчетливо виден напыленный на микропровод внешний слой железа, который имеет столбчатую структуру.

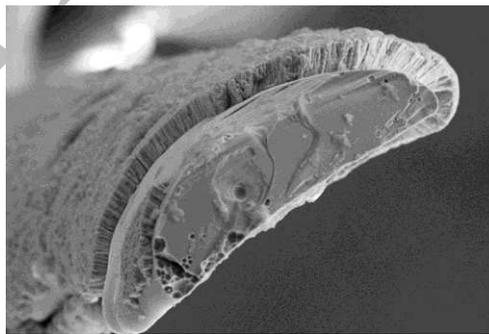


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения микропровода типа 2 с напыленным слоем железа

Усредненный энергодисперсионный спектр центральной части образца с напыленным слоем железа показан на рис. 6, а. В табл. 2 представлены количественные данные об атомных долях химических элементов в микропроводах типа 2. Видно, что процентное содержание элементов не сильно отличается от такого содержания в микропроводах типа 1.

Таблица 2

Атомные концентрации элементов в микропроводе типа 2, использованном для напыления железа

Элемент	Тип линии*	Концентрация элемента, % (атомн.)
Fe	К-серия	65,27
Co	К-серия	21,19
Pr	L-серия	5,63
Dy	L-серия	7,91

* Буквы К и L означают спектральные атомные серии переходов, использованные для определения концентраций.

На рис. 6, б–д представлены профили распределения элементов в поперечном сечении микропровода, таких как Fe, Co, Pr и Dy. Можно заметить, что на рис. 6, б, на котором представлено распределение железа, микропровод выглядит более широким, по сравнению с другими распределениями на рис. 6, в–д. Это свидетельствует о том, что в зону химического анализа входит оболочка микропровода, увеличивающая его размеры только на карте распределения железа. На распределениях Fe, Pr, Dy, Co при этом не видны включения, в отличие от образца микропровода типа 1. По-видимому, аналогичные условия экстрагирования не всегда приводят к образованию включений либо в процессе магнетронного напыления при температуре 100–200 °С могло произойти растворение включений.

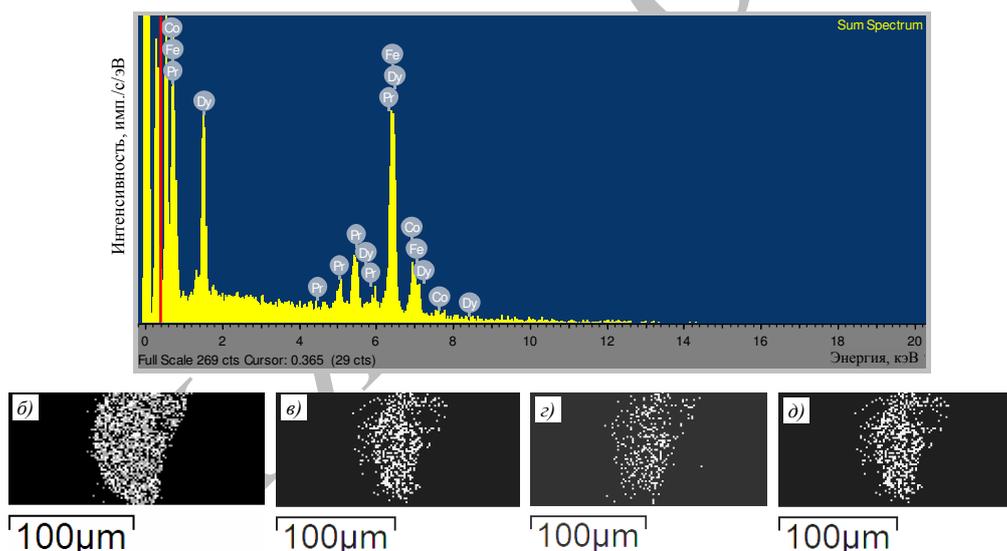


Рис. 6. Энергодисперсионный спектр микропровода типа 2 (а) и распределения химических элементов (б–д – соответственно Fe, Co, Pr, Dy) на торце микропровода типа 2, определенные методом энергодисперсионного химического анализа при ускоряющем напряжении 15 кВ (увеличение яркости соответствует увеличению концентрации каждого элемента)

Столбчатая структура микропровода свидетельствует о значительных конвективных потоках вблизи поверхности микропровода при напылении. Такая структура может возникать при наличии градиента температур, аналогично тому, как в жидкости возникает самоорганизация конвективных ячеек в упорядоченные структуры. Это может значительно изменять магнитные свойства железной оболочки, которая не является сплошной, а состоит из столбиков, связанных магнитным дипольным взаимодействием. Столбчатая пористая структура значительно увеличивает поверхность слоя железа, что может способствовать значительному окислению железа на воздухе с ухудшением его ферромагнитных свойств и предполагаемых эффектов ОСПГ.

Отметим, что ранее в аналогичных по химическому составу объемных образцах спеченных магнитов не обнаруживалось подобного разнообразия включений [28–32], что свидетельствует о том, что быстро охлажденный расплав имеет более неравновесную и более случайную структуру, чем медленно отожженные образцы. Полученный материал с «замороженным» неравновесным состоянием имеет более высокий термодинамический потенциал Гиббса, чем постоянные магниты, полученные при длительном отжиге. Можно рассчитывать, что это даст возможность для получения новых типов фаз в таком материале, проявляющих дополнительные возможности для инженерии микромагнитов на их основе.

Отрицательным фактором считается случайность образования включений и плохая повторяемость их количества и типа. Это снижает производственный потенциал получаемых микромагнитов, поскольку требует отбора микропроводов для их практического использования. Однако принципиальная возможность создавать микропровода с микровключениями означает, что, добившись одинаковых условий экстракции, можно получать магнитные материалы, в которых есть значительная доля взаимодействующих границ, в том числе таких, которые обеспечивают эффект ОСПГ. В настоящее время достигнутые значения величины обменного смещения малы (50–70 Э), что объясняется тем, что включений сравнительно немного и доля материала, находящегося вблизи границы взаимодействия включений с матрицей, минимальна, так что усредненное интегральное значение нулевого смещения матрицы и смещения, даваемого взаимодействием, оказывается невысоким. С использованием рис. 2 можно оценить долю таких границ. Если принимать толщину границ 3–5 нм, то получится количество материала, дающего вклад в ОСПГ менее 0,001 %. Это может свидетельствовать о том, что в действительности ОСПГ на границе Fe–DyPrFeCoV может быть очень велико, и такие материалы найдут применение в сенсорах, в которых такая величина важна. Проверка этого предположения могла бы заключаться в изготовлении нанопроводов DyPrFeCoV, покрытых железом. Однако одновременно это приведет к новым режимам охлаждения и иному фазовому составу. Поэтому инженерия редкоземельных микропроводов с ОСПГ нуждается в установлении возможностей масштабируемости обнаруженных при исследовании явлений.

Необходимо отметить, что известные из научно-технической литературы фазовые диаграммы наиболее близких по химическому составу сплавов DyFeV и PrDyV получены в равновесных условиях медленного охлаждения, когда имеется достаточное время для выравнивания концентраций химических элементов. Поэтому использование таких диаграмм вряд ли имеет прогнозное значение для ситуаций сверхбыстрого охлаждения в данной работе.

Еще одной проблемой является установление причин образования химических неоднородностей при вытягивании микропровода из химически однородного расплава. Очевидно, что существуют явления самоорганизации по типу ячеек Бенара или явления фазового разделения в однородном расплаве, спровоцированные конвекционными потоками и огромными значениями температурного градиента, которые могут иметь место вблизи стенок сосуда, особенно в области его сужения в капилляр диаметром ~1 мм.

Заключения

В микрокристаллических микропроводах PrDyCoFeV, полученных экстракцией висящей капли расплава при сверхбыстром охлаждении, проведено сканирование распределения химических элементов по глубине образца при увеличении ускоряющего напряжения сканирующего электронного микроскопа. Построены многослойные карты

распределения химических элементов на поперечном срезе микропровода, приготовленном ионной резкой ионами Ag^+ .

Обнаружено, что в микропроводах имеются объемные включения $DyFeB$ размером 0,5–1 мкм и крупные включения Pr размером 5 мкм. Полученные результаты показывают, что сверхбыстрое охлаждение расплава ведет к возникновению разных по химическому составу включений. Включения $DyFeB$ являются неравновесными, они образуются вблизи поверхности микропровода, где высока скорость охлаждения материала.

Выявлена столбчатая структура и определена толщина слоя железа 10–30 мкм, напыляемого на микропровода $PrDyCoFeB$ для получения эффекта ОСПГ. Построено распределение химических элементов в поперечном сечении двухслойных микропроводов, которое верифицирует присутствие оболочки железа и ее толщину.

Список источников

1. Herbst J.F. Relationships between crystal structure and magnetic properties in $Nd_2Fe_{14}B$ // *Physical Review B*. 1984. Vol. 29. P. 4176–4178.
2. Sagawa M., Fujimura S., Togawa N. et al. New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe (invited) // *Journal of Applied Physics*. 1984. Vol. 55. No. 6. P. 2083–2087.
3. Cook J.S., Rossiter P.L. Rare-earth iron boron supermagnets // *Critical Reviews in Solid State and Materials Science*. 1989. Vol. 15. No. 6. P. 509–550.
4. Burzo E. Permanent magnets based on R–Fe–B and R–Co–B alloys // *Reports on Progress in Physics*. 1998. Vol. 61. P. 1099–1266.
5. Звездин А.К., Матвеев В.М., Мухин А.А., Попов А.И. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах. М.: Наука, Глав. ред. физ.-мат. лит., 1985. 296 с.
6. O’Handley R.C. Physics of ferromagnetic amorphous alloys // *Journal of Applied Physics*. 1987. P. 15–49.
7. Hai-Ying Ch., Yan Z., Yun-Bo Y. et al. Magnetostrictions and Magnetic Properties of Nd–Fe–B and $SrFe_{12}O_{19}$ // *Chinese Physics Letters*. 2011. Vol. 28. P. 077501.
8. Бухараев А.А., Звездин А.К., Пятаков А.П., Фетисов Ю.К. Стрейнтроника – новое направление микро- и наноэлектроники и науки о материалах // *Успехи физических наук*. 2018. № 188. С. 1288–1330.
9. Gillies G.T., Ritter R.C., Broaddus W.C. et al. Magnetic manipulation instrumentation for medical physics research // *Review of Scientific Instruments*. 1994. Vol. 65. P. 533–562.
10. Anthony H.B. de Vries, Bea E. Krenn, Roel van Driel, Johannes S. Kanger. Micro Magnetic Tweezers for Nanomanipulation Inside Live Cells // *Biophysical Journal*. 2005. Vol. 88. P. 2137–2144.
11. Baranov S.A. Cast Amorphous Magnetic Microwires for Medical Applications // *Advances in Biotechnology and Microbiology*. 2018. Vol. 8. No. 3. P. 0050–0053.
12. Zablotskii V., Polyakova T., Lunov O., Dejneka A. How a High-Gradient Magnetic Field Could Affect Cell Life // *Scientific Reports*. 2016. Vol. 6. P. 1–13.
13. Medina-Sánchez M., Schmidt O.G. Medical microbots need better imaging and control // *Nature*. 2017. Vol. 545. P. 406–408.
14. Walther A., Marcoux C., Desloges B. et al. Micro-patterning of NdFeB and SmCo magnet films for integration into micro-electro-mechanical-systems // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2008. Vol. 321. No. 6. P. 590–594.
15. Wang N., Bowers B.J., Arnold D.P. Wax-bonded NdFeB micromagnets for microelectromechanical systems applications // *Journal of Applied Physics*. 2008. Vol. 103. P. 07E109-1–07E109-3.
16. Ning H., Zhang Y., Zhu H. et al. Geometry Design, Principles and Assembly of Micromotors // *Micromachines*. 2018. Vol. 9. No. 75. P. 1–35.
17. Zhukova V., Corte-Leon P., Ipatov M. et al. Development of Magnetic Microwires for Magnetic Sensor Applications // *Sensors*. 2019. Vol. 19. No. 4767. P. 1–21.
18. Коплак О.В., Куницына Е.И., Валеев Р.А., Королев Д.В., Пискорский В.П., Моргунов Р.Б. Ферромагнитные микропровода $\alpha\text{-Fe}/(\text{PrDy})(\text{FeCo})\text{B}$ для микроманипуляторов и полимерных композитов // *Труды ВИАМ*. 2019. № 11 (83). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.05.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-60-67.

19. Моргунов Р.Б., Коплак О.В., Таланцев А.Д., Королев Д.В., Пискорский В.П., Валеев Р.А. Феноменология петель магнитного гистерезиса в многослойных микропроводах α -Fe/DyPrFeCoB // Труды ВИАМ. 2019. № 7 (79). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.05.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-67-75.
20. Королев Д.В., Дворецкая Е.В., Коплак О.В., Валеев Р.А., Пискорский В.П., Моргунов Р.Б. Магнитооптические свойства и фотолюминесценция микропроводов (PrDy)(FeCo)B // Физика твердого тела. 2021. Т. 63. № 4. С. 503–512.
21. Orlova N.N., Aronin A.S., Bozhko S.I. et al. Magnetic structure and magnetization process of the glass-coated Fe-based amorphous microwire // Journal of Applied Physic. 2012. Vol. 111. P. 073906.
22. Pirota K., Hernandez-Velez M., Navas D., Zhukov A., Vazquez M. Multilayer microwires: Tailoring Magnetic Behavior by Sputtering and Electroplating // Advanced Functional Materials. 2004. Vol. 14. No. 3. P. 266–268. DOI: 10.1002/adfm.200304432.
23. Escrig J., Allende S., Altbir D. et al. Magnetostatic bias in multilayer microwires: Theory and experiments // Journal of Applied Physics. 2009. Vol. 105. P. 023907.
24. Zhukova V., Ipatov M., del Val J.J. et al. Tuning of Magnetic Properties of Ni–Mn–Ga Glass-Coated Microwires // IEEE Transactions on Magnetism. 2018. Vol. 54. P. 1–4.
25. Goktas N.I., Wilson P., Ghukasyan A. et al. Nanowires for energy: A review // Applied Physics Reviews. 2018. Vol. 5. P. 041305-1–041305-21.
26. Szary P., Luciu I., Duday D. et al. Synthesis and magnetic properties of Ta/NdFeB-based composite microwires // Journal of Applied Physics. 2015. Vol. 117. P. 17D134-1–17D134-4.
27. Janutka A., Gawronski P. Structure of magnetic domain wall in cylindrical microwire // IEEE Transactions on Magnetism. 2014. Vol. 50. P. 1–6.
28. Пискорский В.П., Валеев Р.А., Королев Д.В., Моргунов Р.Б., Резчикова И.И. Влияние легирования тербием и гадолинием на термостабильность и магнитные свойства спеченных материалов Pr–Tb–Gd–Fe–Co–B // Труды ВИАМ. 2019. № 7 (79). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.08.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-59-66.
29. Моргунов Р.Б., Пискорский В.П., Валеев Р.А., Королев Д.В. Температурная стабильность редкоземельных магнитов, поддерживаемая с помощью магнитокалорического эффекта // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 1 (54). С. 88–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-88-94.
30. Kablov E.N., Ospennikova O.G., Kunitsyna E.I., Piskorskii V.P., Korolev D.V., Morgunov R.B. Effect of annealing, stoichiometry and surface on magnetism of (Pr, Dy)FeCoB microparticles ensemble // Archives of Metallurgy and Materials. 2017. Vol. 62. P. 1923–1930.
31. Каблов Е.Н. России нужны материалы нового поколения // Редкие земли. 2014. № 3. С. 8–13.
32. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

References

1. Herbst J.F. Relationships between crystal structure and magnetic properties in Nd₂Fe₁₄B. Physical Review B, 1984, vol. 29, pp. 4176–4178.
2. Sagawa M., Fujimura S., Togawa N. et al. New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe (invited). Journal of Applied Physics, 1984, vol. 55, no. 6, pp. 2083–2087.
3. Cook J.S., Rossiter P.L. Rare-earth iron boron supermagnets. Critical Reviews in Solid State and Materials Science, 1989, vol. 15, no. 6, pp. 509–550.
4. Burzo E. Permanent magnets based on R–Fe–B and R–Co–B alloys. Reports on Progress in Physics, 1998, vol. 61, pp. 1099–1266.
5. Zvezdin A.K., Matveev V.M., Mukhin A.A., Popov A.I. Rare earth ions in magnetically ordered crystals. Moscow: Nauka, 1985, 296 p.

6. O'Handley R.C. Physics of ferromagnetic amorphous alloys. *Journal of Applied Physics*, 1987, pp. 15–49.
7. Hai-Ying Ch., Yan Z., Yun-Bo Y. et al. Magnetostrictions and Magnetic Properties of Nd–Fe–B and SrFe₁₂O₁₉. *Chinese Physics Letters*, 2011, vol. 28, pp. 077501.
8. Bukharaev A.A., Zvezdin A.K., Pyatakov A.P., Fetisov Yu.K. Straintronics – a new direction in micro- and nanoelectronics and materials science. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 2018, no. 188, pp. 1288–1330.
9. Gillies G.T., Ritter R.C., Broaddus W.C. et al. Magnetic manipulation instrumentation for medical physics research. *Review of Scientific Instruments*, 1994, vol. 65, pp. 533–562.
10. Anthony H.B. de Vries, Bea E. Krenn, Roel van Driel, Johannes S. Kanger. Micro Magnetic Tweezers for Nanomanipulation Inside Live Cells. *Biophysical Journal*, 2005, vol. 88, pp. 2137–2144.
11. Baranov S.A. Cast Amorphous Magnetic Microwires for Medical Applications. *Advances in Biotechnology and Microbiology*, 2018, vol. 8, no. 3, pp. 0050–0053.
12. Zablotskii V., Polyakova T., Lunov O., Dejneka A. How a High-Gradient Magnetic Field Could Affect Cell Life. *Scientific Reports*, 2016, vol. 6, pp. 1–13.
13. Medina-Sánchez M., Schmidt O.G. Medical microbots need better imaging and control. *Nature*, 2017, vol. 545, pp. 406–408.
14. Walther A., Marcoux C., Desloges B. et al. Micro-patterning of NdFeB and SmCo magnet films for integration into micro-electro-mechanical-systems. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2008, vol. 321, no. 6, pp. 590–594.
15. Wang N., Bowers B.J., Arnold D.P. Wax-bonded NdFeB micromagnets for microelectromechanical systems applications. *Journal of Applied Physics*, 2008, vol. 103, pp. 07E109-1–07E109-3.
16. Ning H., Zhang Y., Zhu H. et al. Geometry Design, Principles and Assembly of Micromotors. *Micromachines*, 2018, vol. 9, no. 75, pp. 1–35.
17. Zhukova V., Corte-Leon P., Ipatov M. et al. Development of Magnetic Microwires for Magnetic Sensor Applications. *Sensors*, 2019, vol. 19, no. 4767, pp. 1–21.
18. Koplak O.V., Kunitsyna E.I., Valeev R.A., Korolev D.V., Piskorskii V.P., Morgunov R.B. Ferromagnetic microwires α -Fe/(PrDy)(FeCo)B for micromanipulators and polymer composites. *Trudy VIAM*, 2019, no. 11 (83), paper no. 7. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 8, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-60-67.
19. Morgunov R.B., Koplak O.V., Talantsev A.D., Korolev D.V., Piskorskij V.P., Valeev R.A. The phenomenology of the magnetic hysteresis loops in multilayer microwires α -Fe/DyPrFeCoB. *Trudy VIAM*, 2019, no. 7 (79), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 8, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-67-75.
20. Korolev D.V., Dvoretzkaya E.V., Koplak O.V., Valeev R.A., Piskorsky V.P., Morgunov R.B. Magneto-optical properties and photoluminescence of (PrDy)(FeCo)B microwires. *Fizika tverdogo tela*, 2021, vol. 63, no. 4, pp. 503–512.
21. Orlova N.N., Aronin A.S., Bozhko S.I. et al. Magnetic structure and magnetization process of the glass-coated Fe-based amorphous microwire. *Journal of Applied Physic*, 2012, vol. 111, pp. 073906.
22. Pirota K., Hernandez-Velez M., Navas D., Zhukov A., Vazquez M. Multilayer microwires: Tailoring Magnetic Behavior by Sputtering and Electroplating. *Advanced Functional Materials*, 2004, vol. 14, no. 3, pp. 266–268. DOI: 10.1002/adfm.200304432.
23. Escrig J., Allende S., Altbir D. et al. Magnetostatic bias in multilayer microwires: Theory and experiments. *Journal of Applied Physics*, 2009, vol. 105, p. 023907.
24. Zhukova V., Ipatov M., del Val J.J. et al. Tuning of Magnetic Properties of Ni–Mn–Ga Glass-Coated Microwires. *IEEE Transactions on Magnetism*, 2018, vol. 54, pp. 1–4.
25. Goktas N.I., Wilson P., Ghukasyan A. et al. Nanowires for energy: A review. *Applied Physics Reviews*, 2018, vol. 5, pp. 041305-1–041305-21.
26. Szary P., Luciu I., Dудay D. et al. Synthesis and magnetic properties of Ta/NdFeB-based composite microwires. *Journal of Applied Physics*, 2015, vol. 117, pp. 17D134-1–17D134-4.
27. Janutka A., Gawronski P. Structure of magnetic domain wall in cylindrical microwire. *IEEE Transactions on Magnetism*, 2014, vol. 2, pp. 1–6.

28. Piskorsky V.P., Valeev R.A., Korolev D.V., Morgunov R.B., Rezchikova I.I. Terbium and gadolinium dopin g influence on thermal stability and magnetic properties of sintered magnets Pr–Tb–Gd–Fe–Co–B. Trudy VIAM, 2019, no. 7 (79), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 12, 2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-59-66.
29. Morgunov R.B., Piskorskiy V.P., Valeev R.A., Korolev D.V. The thermal stability of rare-earth magnets supported by means of the magnetocaloric effect. Aviacionnye materialy i tehnologii, 2019, no. 1 (54), pp. 88–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-88-94.
30. Kablov E.N., Ospennikova O.G., Kunitsyna E.I., Piskorskii V.P., Korolev D.V., Morgunov R.B. Effect of annealing, stoichiometry and surface on magnetism of (Pr, Dy)FeCoB microparticles ensemble. Archives of Metallurgy and Materials, 2017, vol. 62, pp. 1923–1930.
31. Kablov E.N. Russia Needs New Generation Materials. Redkiye zemli, 2014, no. 3, pp. 8–13.
32. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». Aviacionnye materialy i tehnologii, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

Информация об авторах

Дворецкая Елизавета Витальевна, аспирант, Институт проблем химической физики РАН, office@icp.ac.ru

Королев Дмитрий Викторович, старший научный сотрудник, д.ф.-м.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Пискорский Вадим Петрович, заместитель начальника лаборатории по науке, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Валеев Руслан Анверович, начальник лаборатории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Коплак Оксана Вячеславовна, начальник лаборатории, д.ф.-м.н., Институт проблем химической физики РАН, office@icp.ac.ru

Моргунов Роман Борисович, ведущий научный сотрудник, д.ф.-м.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Elena V. Dvoretskaya, Researcher, Institute of Problems of Chemical Physics of the RAS, office@icp.ac.ru

Dmitry V. Korolev, Senior Researcher, Doctor of Sciences (Phys. & Math.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Vadim P. Piskorskii, Deputy Head of Laboratory of Science, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Ruslan A. Valeev, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Oksana V. Koplak, Head of Laboratory, Doctor of Sciences (Phys. & Math.), Institute of Problems of Chemical Physics of the RAS, office@icp.ac.ru

Roman B. Morgunov, Leading Researcher, Doctor of Sciences (Phys. & Math.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 15.09.2021; одобрена и принята к публикации после рецензирования 21.09.2021.

The article was submitted 15.09.2021; approved and accepted for publication after reviewing 21.09.2021.

Научная статья

УДК 699.81

DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-97-110

ВЛИЯНИЕ СРОКА ЭКСПЛУАТАЦИИ НА ОГНЕЗАЩИТНУЮ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ВСПУЧИВАЮЩИХСЯ ПОКРЫТИЙ И ОГНЕСТОЙКОСТЬ КОНСТРУКЦИЙ

А.Н. Гаращенко¹, А.А. Кульков¹, В.Л. Страхов¹¹Акционерное общество «Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения», г. Хотьково, Московская обл., Россия; tsniism@tsniism.ru

Аннотация. Рассмотрен комплекс вопросов, связанных с проблемой изменения при эксплуатации основных свойств вспучивающихся покрытий и их огнезащитной эффективности. Обоснован выбор рациональных путей прогнозирования влияния последствий такого изменения на важнейший показатель пожаробезопасности – предел огнестойкости защищаемых конструкций и изделий. На конкретных примерах продемонстрирована эффективность теплотехнических расчетов по апробированной методике как инструмента для оценки последствий такого влияния на огнестойкость конструкций и изделий, а также для установления обоснованных гарантийных сроков эксплуатации вспучивающихся покрытий. Показано, что наибольший задел, необходимый для решения этой важной задачи, имеется в ракетно-космической и авиационной отраслях.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, показатели пожаробезопасности, предел огнестойкости, кратность вспучивания, ускоренные климатические испытания

Для цитирования: Гаращенко А.Н., Кульков А.А., Страхов В.Л. Влияние срока эксплуатации на огнезащитную эффективность вспучивающихся покрытий и огнестойкость конструкций // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 2 (67). Ст. 09. URL: <http://www.journal.viam.ru>. DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-97-110.

Scientific article

THE EFFECT OF THE SERVICE LIFE ON THE FLAME-RETARDANT EFFICIENCY OF THE BULGING COATINGS AND THE FIRE RESISTANCE OF STRUCTURES

A.N. Garashchenko¹, A.A. Kulkov¹, V.L. Strakhov¹¹Joint Stock Company «Central Research Institute for Special Machinery», Khotkovo, Moscow Region, Russia; tsniism@tsniism.ru

Abstract. The complex of issues related to the problem of changes in the operation of the basic properties of the bulging coatings and their fire-retardant effectiveness is considered. The choice of rational ways to predict the impact of the consequences of such a change on the most important indicator of fire safety – the limit of fire resistance of protected structures and products is substantiated. Using specific examples, the effectiveness of thermal engineering calculations according to a proven methodology is demonstrated as a tool for assessing the consequences of such an impact on the fire resistance of structures and products, as well as for establishing reasonable warranty periods for the operation of bulging coatings. It is shown that the greatest reserve needed to solve this important task is available in the aerospace industry.

Keywords: polymer composite materials, fire safety indicators, fire resistance limit, bulging multiplicity, accelerated climatic tests

For citation: Garashchenko A.N., Kulkov A.A., Strakhov V.L. The effect of the service life on the flame-retardant efficiency of the bulging coatings and the fire resistance of structures. Aviation materials and technologies, 2022, no. 2 (67), paper no. 09. Available at: <http://www.journal.viam.ru>. DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-97-110.

Введение

При создании различных конструкций и изделий гражданского и военного назначения одним из важнейших является вопрос об их долговечности, т. е. сохранении основных свойств при длительной эксплуатации. Следует отметить, что наиболее тщательный подход к вопросам обеспечения долговечности и обоснования гарантийных сроков эксплуатации материалов и конструкций характерен для таких отраслей, как ракетно-космическая и авиационная, причем именно они являются ведущими в части применения полимерных композиционных материалов (ПКМ).

Одной из разновидностей ПКМ являются вспучивающиеся огнезащитные покрытия (ВОЗП). Они широко применяются в качестве средств защиты от пожаров конструкций и изделий гражданской и военной техники из различных материалов. Основная сфера применения таких покрытий – это гражданское строительство. Целесообразность использования ВОЗП в качестве средства огнезащиты в каждом конкретном случае требует обоснования и подтверждения, особенно если речь идет о конструктивных элементах из ПКМ. В работе [1] рассмотрены роль и особенности применения большой номенклатуры вспучивающихся покрытий для обеспечения приемлемого уровня пожаробезопасности для различных конструкций и изделий, в том числе и из ПКМ. Важнейшим показателем является предел огнестойкости, его обеспечение – сложная задача, в особенности для композитных конструкций, поскольку это связано с их относительно низкой термостойкостью.

Кроме того, проведенный в работе [1] анализ показал, что одним из важных и нерешенных вопросов является исследование влияния срока эксплуатации на основные характеристики вспучивающихся покрытий и огнестойкость защищаемых ими элементов. В ракетно-космической и авиационной отраслях для разрабатываемых конструкций и изделий из ПКМ и других материалов обязательно проводится оценка влияния старения на их несущую способность вследствие изменения физико-механических характеристик. Однако и в данном случае гораздо меньшее внимание до последнего времени уделялось изменению со временем показателей пожаробезопасности, в особенности предела их огнестойкости. Данная статья посвящена анализу сложившейся ситуации и рассмотрению рациональных и возможных путей решения этой актуальной для различных отраслей проблемы.

Материалы и методы

Для подтверждения возможности и целесообразности использования любых материалов конструкционного и иного назначения необходимо знание целого комплекса характеристик, причем с учетом динамики их изменения при эксплуатации. Это в полной мере относится к конструкциям и изделиям из ПКМ, объем применения которых в ракетно-космической и авиационной отраслях неуклонно растет и для которых значимое изменение их свойств при старении является объективной реальностью.

Известной особенностью материалов на полимерной основе и конструкций из них являются неудовлетворительные характеристики их пожарной опасности. Для самих полимерных композитов характерны высокие показатели горючести, воспламеняемости, распространения пламени, дымообразующей способности, токсичности продуктов термодеструкции, а также низкая термостойкость. Конструкции из ПКМ имеют низкие пределы огнестойкости, поскольку из-за недостаточной теплостойкости потеря их работоспособности возможна за считанные минуты огневого воздействия. Очевидно, что это ограничивает объем применения ПКМ для создания конструкций и изделий в различных отраслях, в том числе в наиболее материалоемкой строительной отрасли, на объектах транспорта и т. д.

Это предопределило важность проблемы обеспечения приемлемого уровня показателей пожаробезопасности ПКМ и конструкций из них. Снижение горючести и прочих показателей пожарной опасности самих полимерных композитов традиционно обеспечивается за счет использования антипиренов, модификации и др. Известно, что снижение таким (традиционным) путем показателей для конкретных материалов, как правило, сопровождается ухудшением их физико-механических характеристик и увеличением стоимости. При этом практически не изменяются показатели пожарной опасности самих конструкций из ПКМ.

При обеспечении и оценке работоспособности строительных и прочих конструкций из различных материалов наибольшее распространение получили следующие показатели: *предел огнестойкости*, предусматривающий воздействие газовой среды по стандартному температурному режиму (ГОСТ 30247.0–94), и *класс пожарной опасности*, характеризующий интенсивность распространения пламени по поверхности конструкции и ее повреждение. Для различных конструкций, а также систем (топливо- и маслопроводы, электропроводка) и агрегатов авиационной техники приняты термины *огнестойкость* и *огненепроницаемость*, предусматривающие воздействие газовой среды с температурой 1100 °С в течение 5 и 15 мин соответственно. Они, по-существу, имеют тот же смысл, что и предел огнестойкости.

Как показано в работе [1], применение ВОЗП для конструкций из ПКМ, имеющих относительно низкую теплостойкость, дает желаемый результат только в определенных случаях, а для обеспечения такого результата требуются теоретические и экспериментальные обоснования. Одним из удачных примеров использования ВОЗП именно для композитных конструкций и изделий является состав марки СГК-2 на основе хлорсульфированного полиэтилена (ХСП) и терморасширяющегося графита (ТРГ), обеспечивающий 25-кратное вспучивание при нагреве. Однозначно доказана целесообразность его применения только для повышения пожаробезопасности самих полимерных композитов (стеклопластиков, углепластиков, полиуретанов, резин), из которых изготавливают изделия в виде труб, баллонов, амортизаторов, топливных баков и др. Как показано в работе [2], значительное снижение горючести и других показателей пожарной опасности ПКМ обеспечивается при толщине покрытия всего 0,5 мм. Покрытие СГК-2 успешно используется для защиты конструкций и изделий ракетно-космической техники. В строительстве и других сферах оно применяется для обеспечения заданных пределов огнестойкости конструкций и изделий, в том числе в тех случаях, когда требуется обеспечить высокие атмосферо- и влагостойкость, стойкость к окислительным средам и вибрации, а также их продолжительную эксплуатацию. Однако это покрытие (ввиду менее интенсивного вспучивания) обладает меньшей огнезащитной эффективностью и большей стоимостью по сравнению с большинством других традиционно применяемых ВОЗП.

Специфика авиационной отрасли обусловила достаточно небольшую номенклатуру применяемых ВОЗП. Так, имеется пример использования материала СГК-1 (подобного по рецептуре составу СГК-2) для защиты кожуха двигателя вертолета Ми-38. Использование такого покрытия толщиной 2 мм обеспечило огненепроницаемость кожуха, выполненного из алюминиевого сплава Д16-АТ. Этому способствовало то, что у материалов на основе ХСП и ТРГ температура начала вспучивания существенно меньше, чем у большинства других ВОЗП. Это важный показатель, влияющий на выбор оптимальной огнезащиты конструкций не только из ПКМ, но и из алюминиевых сплавов, имеющих также относительно низкую термостойкость.

Известна номенклатура вспучивающихся покрытий, разработанных в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ (далее – ВИАМ) и используемых в настоящее время

для защиты конструкций и агрегатов авиационной техники [3, 4], в том числе состав на основе ХСП и ТРГ марки ВЗО-9х. В работе [3] указано, что при его нагреве обеспечивается 10-кратное вспучивание. Используется также состав ВЗО-9А в виде пасты и ленты на основе низкомолекулярного полиметилфенилсилоксанового каучука, при нагреве которого обеспечивается 12-кратное вспучивание [3, 4]. Составы применяются преимущественно для защиты конструкций из алюминиевых сплавов и наносятся непосредственно на них. Эти покрытия могут применяться также в составе комбинированной огнезащиты с промежуточным слоем из термостойкой ткани в качестве теплоизоляционной подложки. Однако вне авиационной отрасли покрытия марок ВЗО-9А и ВЗО-9х пока используются редко. Для этих материалов предусмотрено определение большого перечня характеристик, требуемых для обоснования возможности их использования для защиты ответственных конструкций и агрегатов.

Не вызывает сомнений необходимость проведения исследований влияния старения на комплекс основных характеристик пожаробезопасности полимерных композиций (в том числе и ВОЗП) с последующим определением и подтверждением гарантийных сроков эксплуатации всех материалов и элементов. Понятно также, что проблема обеспечения долговечности материалов, конструкций и изделий актуальна для всех отраслей. Но в настоящее время, как ни парадоксально, наиболее неблагоприятная ситуация сложилась в строительной отрасли, т. е. там, где объем потребления ВОЗП несоизмеримо больше, чем в других сферах. Приходится констатировать, что эта задача должным образом не решается как для многих давно эксплуатируемых, так и для вновь возводимых строительных объектов. К тому же не используются уже имеющиеся в других отраслях наработки.

Подтверждением актуальности обозначенной проблемы является неблагоприятная ситуация, сложившаяся на таких ответственных объектах, как АЭС, ТЭЦ и др. Работы по нанесению ВОЗП на несущие металлоконструкции многих зданий и сооружений производились уже более 15 лет назад, и отсутствуют обоснованные доказательства сохранения необходимого уровня огнезащитной эффективности и обеспечения требуемых пределов их огнестойкости, а следовательно, должного уровня пожаробезопасности таких строительных объектов.

Анализ опыта развитых зарубежных стран показывает, что там практикуется оценка изменения со временем огнезащитной эффективности по результатам испытаний в огневых печах образцов в виде стальных пластин с ВОЗП до и после ускоренных климатических испытаний (УКИ) либо прошедших естественное старение в течение заданного периода времени в условиях конкретного объекта защиты. Для типичных ВОЗП за рубежом обычно устанавливается срок эксплуатации 10 и не более 15 лет из-за понимания неизбежной деградации их характеристик и опасений фирм в последующей юридической и финансовой ответственности в случае назначения завышенных гарантийных сроков. В то же время при выявлении значимого изменения со временем огнезащитной эффективности покрытий отсутствуют четкие рекомендации по количественной оценке их огнезащитной эффективности и дальнейшим мерам по обоснованию и обеспечению требуемого уровня огнестойкости конструкций.

В РФ на эксплуатируемых АЭС и многих других строительных объектах обычно ограничиваются осмотром состояния огнезащиты, оценкой адгезии по ГОСТ 9.401–2008 для лакокрасочных покрытий и ремонтом дефектных участков. Не добавили определенности и недавно вышедшие «Правила противопожарного режима в РФ», утвержденные Постановлением Правительства от 16.09.2020 № 1479 (редакция от 31.12.2020), которые устанавливают требования по обеспечению пожарной безопасности зданий, сооружений и других объектов защиты.

В соответствии с п. 13 «Правил противопожарного режима в РФ» необходимо обеспечить соблюдение проектных решений в отношении пределов огнестойкости конструкций и оборудования и осуществлять проверку не реже 1 раза в год состояния огнезащитного покрытия конструкций и оборудования в соответствии с нормативными документами по пожарной безопасности, а также технической документацией изготовителя средства огнезащиты и (или) производителя огнезащитных работ. В случае окончания гарантированного срока эксплуатации огнезащитного покрытия предусмотрено проведение повторной обработки конструкций и инженерного оборудования объектов защиты или ежегодных испытаний либо обоснование расчетно-аналитическими методами соответствия конструкций и инженерного оборудования требованиям пожарной безопасности.

Но в большинстве случаев по окончании гарантированного срока эксплуатации ВОЗП вместо его повторного нанесения срок эксплуатации продлевается. При этом процедура получения необходимых обоснований для такого продления не регламентируется, становится неконтролируемой, чем могут пользоваться недобросовестные изготовители ВОЗП и (или) исполнители работ по их нанесению. Это реально наблюдается на практике в виде появления заключений с указанием явно чрезмерных для ВОЗП гарантийных сроков их эксплуатации. Имеющийся «нормативный вакуум» во многом связан с тем, что не увенчались успехом попытки ВНИИПО МЧС согласовать и утвердить методику [5], которая, несмотря на явные недостатки, могла хотя бы способствовать началу решения данной задачи. Остались без внимания предложения нашей организации, направленные в Росэнергоатом, по разработке соответствующих методических указаний для АЭС, несмотря на то, что для них эта проблема в настоящее время наиболее актуальна [6].

Наибольший потенциал для решения упомянутых задач, а также определенные наработки по ВОЗП как одной из разновидностей ПКМ имеются в ракетно-космической и авиационной отраслях. Это может стать основой для инициирования и проведения в последующем соответствующих экспериментальных и теоретических исследований, востребованных не только для этих, но и для других отраслей – в особенности для строительной отрасли, которая обладает наибольшим потенциалом в части применения как ПКМ, так и ВОЗП для защиты конструкций от пожаров.

Если рассматривать имеющиеся наработки, то можно упомянуть ГОСТ Р 57929–2017 «Композиты полимерные. Методика определения сохранности характеристик пожарной опасности после воздействия искусственных климатических факторов», разработанный в ВИАМ. В нем предлагается оценивать влияние старения после УКИ на соответствующие показатели применяемых материалов – горючесть, токсичность, дымообразующую способность и др. Причем в ВИАМ имеется немалый задел по исследованию такого влияния на целый ряд подобных характеристик полимерных композитов, применяемых в авиационной отрасли, что отражено, например, в публикациях [7–9]. Но ГОСТ Р 57929–2017 не конкретизирует порядок оценки влияния старения на важнейший показатель – предел огнестойкости (или огнестойкость) конструкций из ПКМ и других материалов как при наличии, так и при отсутствии их огнезащиты.

О понимании необходимости подобных исследований свидетельствуют представленные в работе [4] результаты оценки изменений со временем и при воздействии климатических факторов основных физико-механических характеристик состава ВЗО-9А, а также его коэффициента вспучивания, который непосредственно влияет на огнезащитную эффективность покрытия. Показано, что при коэффициенте вспучивания в исходном состоянии, равном 12, его величина уменьшается после ускоренного старения, имитирующего 1 год эксплуатации, – до значения 10,2, а после выдержки в камере

солевого тумана в течение 1 мес – до значения 9,1. Это свидетельствует о возможности значимого изменения кратности вспучивания и огнезащитной эффективности покрытия для реальных сроков и условий эксплуатации.

Анализ имеющихся публикаций свидетельствует, что появляется все больше доказательств существенного изменения со временем основных характеристик ВОЗП. В статье [10] отмечается, что после УКИ фиксируются изменения фазового и структурного состава и параметров термоанализа типичных для строительной отрасли покрытий на основе полифосфата аммония (ПФА)-меламина-пентаэритрита. Установлено, в частности, уменьшение содержания меламина на 40 %, полифосфата аммония на 15 %, а также перераспределение других компонентов в системе, в результате чего меняются микроструктура покрытия и в конечном итоге его защитные свойства. Подобные исследования, несомненно, важны и должны проводиться, но, как установлено, непосредственно на уровень огнезащитной эффективности покрытий они влияют незначительно.

Другими исследователями также фиксировалось изменение кривых потери массы и других показателей термического анализа образцов, подвергшихся старению, по сравнению с несостаренными. В проекте методики [5] такие данные (наряду с изменением кратности вспучивания) предлагалось использовать как свидетельство изменения физико-химических свойств и учитывать при оценке и обосновании возможности продления сроков эксплуатации ВОЗП. Однако не предлагался алгоритм учета влияния таких изменений на огнезащитную эффективность ВОЗП и огнестойкость конструкций.

По мнению авторов данной статьи, значимость влияния изменения тех или иных характеристик ВОЗП на огнезащитную эффективность должна оцениваться либо экспериментально (что в большинстве случаев нереально), либо с помощью математического моделирования, но только при наличии надежной методики и компьютерной программы расчетов. Авторами с помощью такого моделирования в соответствующих публикациях [1, 6, 11] установлено и показано, что главными факторами, влияющими на огнезащитную эффективность ВОЗП и, соответственно, на огнестойкость защищаемых ими элементов, являются параметры вспучивания и стабильность вспученного слоя при огневом воздействии. Поэтому именно оценке их изменения при старении следует уделять основное внимание. Тем более что и ранее публиковались результаты, свидетельствующие о значительном уменьшении коэффициента вспучивания различных ВОЗП и, соответственно, их огнезащитной эффективности [12–16].

Понятно, что последствия влияния со временем изменений параметров вспучивания и других характеристик покрытий на их огнезащитную эффективность и пределы огнестойкости конструкций могут оцениваться в ходе экспериментов в огневых печах при заданных режимах огневого воздействия на образцы. За рубежом такая практика существует. В России пока возможно только проведение испытаний на лабораторно-стендовом оборудовании. Следует применять имеющиеся методики для испытаний при воспроизведении режимов огневого воздействия на образцы ВОЗП (до и после УКИ) – например, в установке У-294 (ЦИАМ им. П.И. Баранова) используют керосиновую горелку, а в Испытательном центре ВИАМ – газовую многорожковую горелку диаметром 180 мм, которая рекомендуется в ISO 2585 [9].

Авторы данной статьи успешно применяют для этих целей стенд лучистого нагрева [17], который может использоваться для испытаний образцов конструкций размером до 300×300 мм с конструктивной огнезащитой (схема показана на рис. 1) или с ВОЗП. Нагреватель стенда представляет собой пакет из двух рядов мощных кварцевогалогенных ламп. Регулируя величину мощности, подаваемой на греющую панель, удастся воспроизводить практически любой из известных температурных режимов огневого

воздействия или проводить испытания при постоянной величине теплового потока, падающего на образец. При испытаниях ВОЗП можно осуществлять перемещение образца, что позволяет оценить динамику изменения толщины вспученного слоя при нагреве.

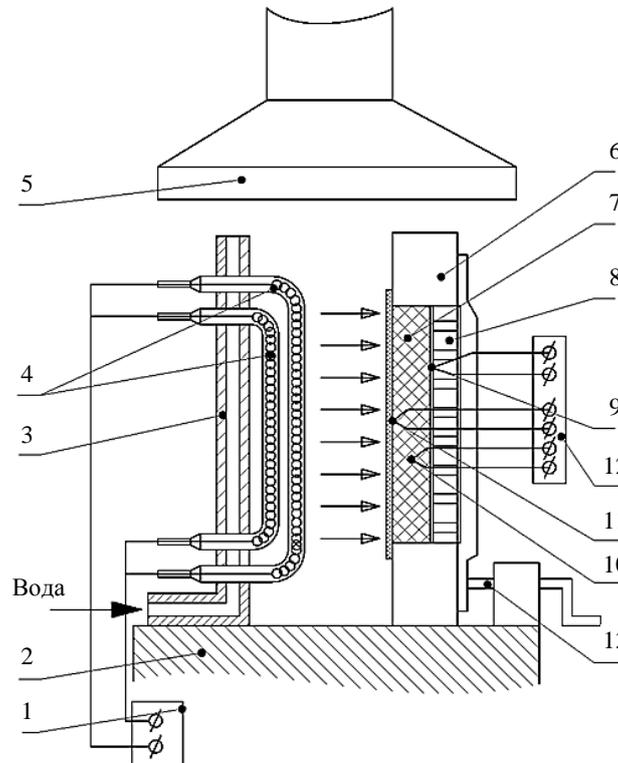


Рис. 1. Схема стенда лучистого нагрева: 1 – пульт управления нагревом; 2 – стол; 3 – водохлаждаемый экран; 4 – галогенные лампы; 5 – вентиляционный кожух; 6 – панель из термостойкого и низкотеплопроводного материала; 7 – образец конструктивной огнезащиты; 8 – защищаемая конструкция; 9 – термопары на границе «огнезащита-образец»; 10, 11 – термопары на обогреваемой поверхности и по толщине огнезащиты; 12 – система регистрации температуры; 13 – устройство для перемещения образца

Подобные испытания значительно дешевле и производительнее испытаний в огневых печах. В отличие от них в данном случае имеется возможность оценки кратности вспучивания и динамики изменения толщины вспученного слоя при высокотемпературном воздействии, что осуществляется визуально или с помощью устройства для перемещения образца. Такая информация необходима для прогнозирования влияния старения на огнезащитную эффективность покрытий. При этом целесообразно сочетание таких экспериментов и теплотехнических расчетов, проводимых по надежным методикам.

Теплотехнические расчеты применяются для определения температурного состояния, оценки и обеспечения (подтверждения) заданной огнестойкости конструкций и изделий из любых материалов, в том числе из ПКМ. При этом они могут служить эффективным инструментом для оперативной оценки влияния «последствий» выявленных экспериментально изменений основных свойств покрытий при старении на их огнезащитную эффективность и огнестойкость объектов защиты, т. е. являться инструментом прогнозирования долговечности ВОЗП. Судя по имеющимся публикациям, в авиационной отрасли теплотехнические расчеты не задействованы в должной мере при

проектировании и обработке конструкций и изделий – в частности, при анализе результатов экспериментальных исследований и их переносе в другие условия. Тем не менее существует понимание необходимости подобного моделирования и даже предпринимались попытки создания собственного варианта методики расчетов [9, 18].

Анализ показал [1], что наиболее совершенной для конструкций с ВОЗП (в том числе из ПКМ) является методика и компьютерная программа «Огнезащита. Версия 2ВУ». Однако нормативного статуса она не имеет (не стандартизована), но до настоящего времени отсутствуют подобные удачные методики. Исходная математическая модель, особенности ее численной реализации и разработки компьютерной программы, результаты верификации, параметрических и проектных расчетов представлены в многочисленных публикациях и проектах огнезащиты изделий и конструкций различного назначения. Все это можно использовать как в настоящее время, так и для последующей разработки собственных расчетных программ. В работе [1] продемонстрированы возможности и перспективы использования этой методики, позволяющей рассчитывать температурные поля и определять толщину ВОЗП для различных объектов защиты, в том числе для конструкций и изделий из ПКМ. Достоинством методики является возможность моделирования при различном уровне и характере изменения толщины вспученного слоя, а также при задании различных режимов огневого воздействия.

Результаты и обсуждение

В качестве примера в данной статье представлены результаты подобных расчетов по обозначенной методике, которые проводились при различных режимах воздействия на элементы со вспучивающимся покрытием типа Феникс СТС и ПРОТЕРМ СТИЛ. Проведен достаточный объем экспериментальных и теоретических исследований этих покрытий и имеется необходимый перечень исходных характеристик для расчетов [1, 11, 19, 20].

Проведено моделирование прогрева стальной пластины с покрытием указанного типа при огневом воздействии по стандартному режиму. В используемой методике имеется четыре параметра, от которых в основном зависит эффективность ВОЗП и которые оказывают значимое влияние на основные процессы, происходящие в материалах рассматриваемого типа [11, 20]. Это следующие параметры: кратность вспучивания K_v ; параметр Θ , используемый в температурной зависимости эффективного коэффициента теплопроводности пенококса; параметр ψ , регламентирующий уменьшение толщины пенококса за счет его выгорания, усадки и разрушения, а также температура начала вспучивания $T_{\text{нп}}$. Два из них (Θ и ψ) можно рассматривать в качестве параметров согласования «эксперимент–расчет».

Расчеты проводили при значениях $K_v = 40$ и $T_{\text{нп}} = 230$ °С, характерных для покрытий Феникс СТС и ПРОТЕРМ СТИЛ. Параметры согласования Θ и ψ определили при решении некоего подобия обратной задачи теплопроводности при сопоставлении результатов расчета изменения во времени температуры конструкции с экспериментальными кривыми, зафиксированными при конкретных огневых экспериментах или испытаниях образцов на лабораторном стенде. В данном случае для анализа использованы результаты, опубликованные в работе [21], одного испытания в огневой печи при стандартном температурном режиме стального двутаврового профиля. Приведенная толщина металла, определяемая делением площади поперечного сечения профиля на обогреваемый периметр, составляла 4,37 мм, толщина покрытия типа Феникс СТС: 1,69 мм. Отмечено, что эффективность такого ВОЗП достаточна для обеспечения предела огнестойкости 60 мин (по времени достижения данной металлоконструкцией характерной температуры 500 °С). При сопоставлении «расчет–эксперимент» определены

параметры согласования: $\Theta = 9,5 \cdot 10^{-11}$ и $\psi = 0,12$. Результаты расчетов представлены на рис. 2. Следует отметить, что при варьировании всеми указанными параметрами можно обеспечить максимально близкое приближение кривых «расчет–эксперимент», что затруднительно или даже недостижимо при других подходах. На рис. 2 представлены также расчетные кривые для граничных значений температуры газовой среды, предусмотренных для стандартного режима.

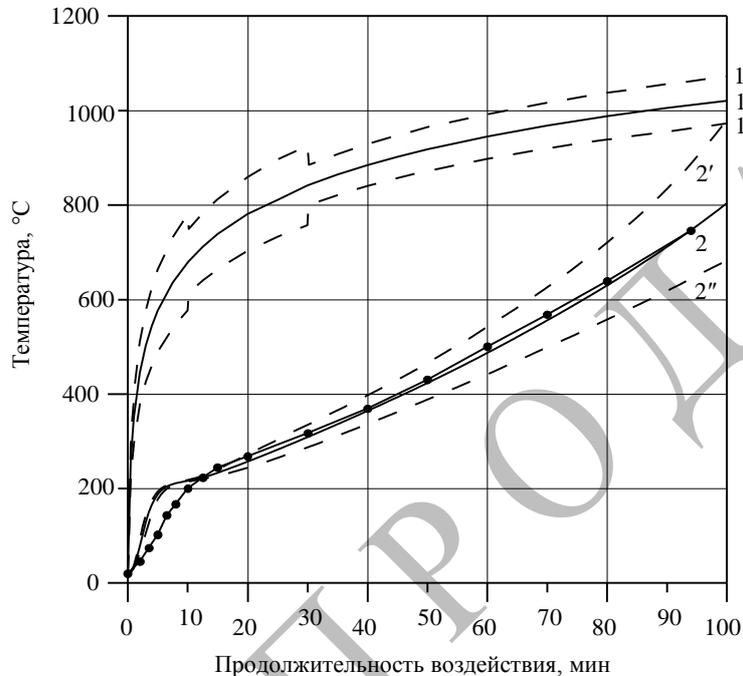


Рис. 2. Температурные зависимости от продолжительности воздействия газовой среды при стандартном режиме (1) и для стального профиля (2); - - - граничные значения для максимального (1', 2') и минимального (1'', 2'') режима воздействия из допустимого диапазона; —●—●—●— испытания в огневой печи

Возможность учета влияния различных режимов огневого воздействия на прогрев конструкций демонстрируется также на рис. 3. Рассматривались четыре режима воздействия газовой среды с температурой 800, 900, 1000 и 1100 °С в течение 15 мин с последующим снижением температуры по линейному закону до 100 °С в течение 45 мин. Режим при температуре 1100 °С в течение 15 мин воспроизводится в авиационной отрасли при оценке огнестойкости авиационных конструкций, систем и агрегатов. Более низкий уровень температур задается для некоторых конструкций и изделий гражданской и военной техники — например, для кораблей Военно-морского флота. Немонотонный характер изменения температуры газовой среды предусматривается для ряда сценариев развития пожара, что предполагает моделирование прогрева огнезащиты и защищаемых элементов в период ее снижения, т. е. перераспределения тепла в конструкции после окончания интенсивного теплового воздействия. Подобные расчеты также могут показать, насколько влияет уровень температуры газовой среды на эффективность ВОЗП и прогрев конструкции. При этом учитывается, что при увеличении температуры газовой среды происходит более интенсивное снижение толщины вспученного слоя, что связано, в частности, с окислением (сгоранием) входящего в его состав углерода. В некоторых случаях это может свидетельствовать о нецелесообразности использования ВОЗП при наиболее «жестких» режимах огневого воздействия.

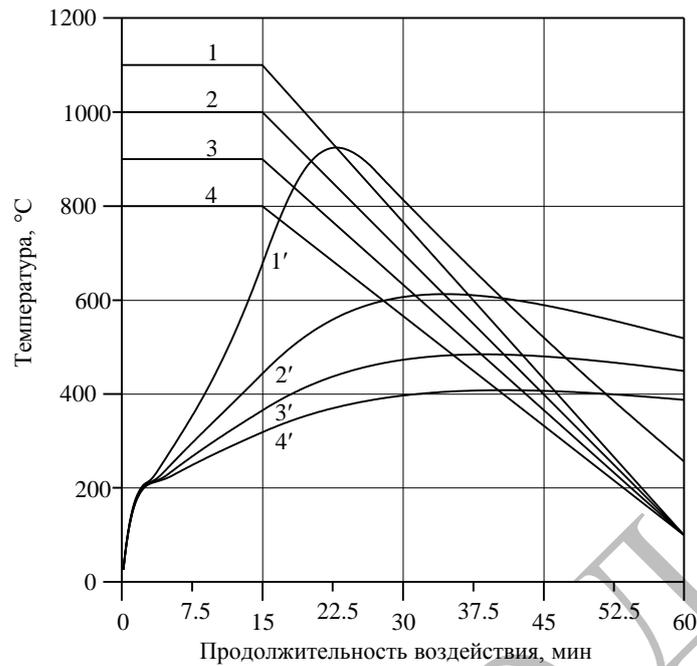


Рис. 3. Температурные зависимости для газовой среды (1–4) и стального профиля с приведенной толщиной 5 мм (1'–4') с покрытием типа Феникс СТС толщиной 1 мм от продолжительности огневого воздействия

Столь эффективный инструмент моделирования целесообразно использовать для оценки влияния изменения основных свойств вспучивающихся покрытий на прогрев защищаемых ими конструкций, т. е. на их огнезащитную эффективность. По указанной методике проведена серия расчетов для типичного покрытия на базе ПФА-меламин-пентаэритрита (типа Феникс СТС), а также для покрытия типа SGK-2 на основе ХСП и ТРГ при воспроизведении огневого воздействия по стандартному температурному режиму. В качестве защищаемого элемента рассматривали стальную пластину толщиной 4 мм со слоем теплоизоляции из минераловатного материала толщиной 50 мм с необогреваемой стороны. Расчеты показали, что практически отсутствует влияние на прогрев конструкции изменения указанных в работах [10, 16] показателей – в частности, данных по потере массы при нагреве, а также теплового эффекта термической деструкции. Ранее подобные результаты отмечались в работах [1, 11]. В то же время подтверждено существенное влияние на прогрев защищаемых элементов таких показателей, как кратность и температура начала вспучивания, динамика изменения толщины вспученного слоя, т. е. его увеличения и последующего уменьшения за счет выгорания и усадки пенококса.

Показано, что при толщине покрытия Феникс СТС 1,25 мм и коэффициенте вспучивания, равном 44, за время огневого воздействия 60 мин температура стальной пластины повышается до ~500 °C (кривая 4 на рис. 4). Моделировались последствия уменьшения коэффициента вспучивания в 2 раза, что зафиксировано в работе [10], а также на 50 % (кривые 2 и 3 на рис. 4). Прогнозируется уменьшение на ~30 % времени достижения защищаемой конструкцией температуры 500 °C. Причем такое снижение огнезащитной эффективности, а следовательно, и огнестойкости конструкции возможно уже при относительно небольшом сроке старения образцов, указанном в работе [10]. Следовательно, вполне реально гораздо большее снижение эффективности покрытий при эксплуатации по сравнению с уровнем в 20 %, который иногда голословно декларируется в качестве приемлемого уровня (см. работу [5]).

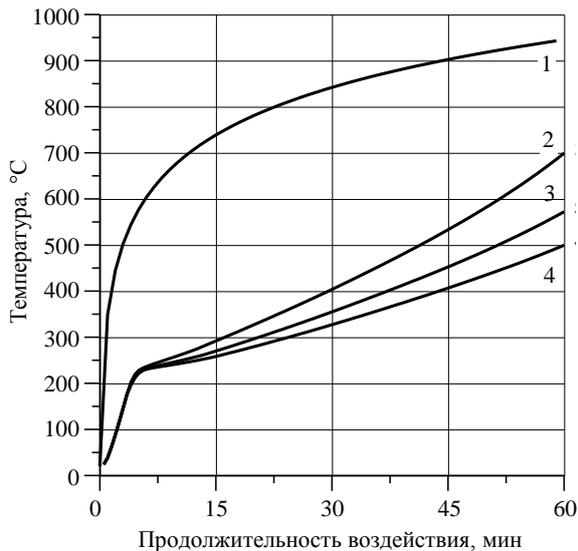


Рис. 4. Температурные зависимости от продолжительности воздействия газовой среды (1) и для стальной пластины с ВОЗП типа Феникс СТС при снижении кратности его вспучивания на 100 (2) [10] и 50 % (3) и без такого снижении (4)

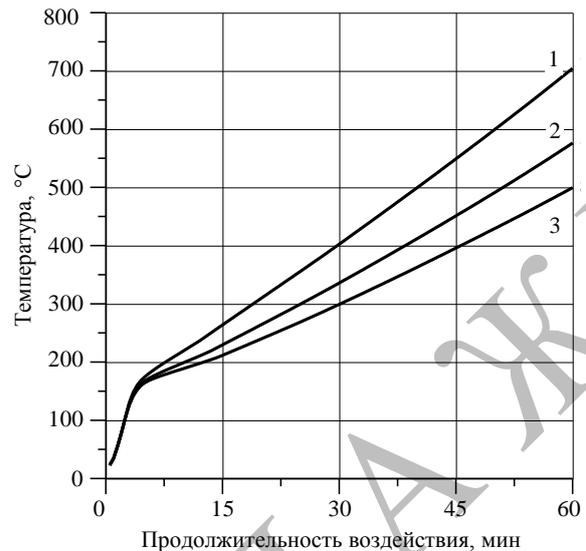


Рис. 5. Температурные зависимости от продолжительности воздействия для стальной пластины с ВОЗП типа СГК-2 при снижении кратности его вспучивания на 50 (1) и 25 % (2) [16] и без такого снижении (3)

Расчеты проведены и для покрытия типа СГК-2, которое по своей природе относится к числу материалов с наибольшей стойкостью к воздействию внешних факторов (рис. 5). Для покрытия СГК-2 фиксировалось существенно меньшее влияние периода и условий эксплуатации на снижение кратности вспучивания и огнезащитной эффективности по сравнению с большинством применяемых покрытий. Принималась толщина покрытия, равная 2,1 мм, и коэффициент вспучивания, равный 25. Оценивались последствия его уменьшения на 25 % за 25 лет [16], а также на 50 %. Можно предположить, что природа составов на основе ХСП и ТРГ в меньшей степени подвержена влиянию старения на изменение их основных свойств.

Результаты, представленные на рис. 4 и 5, демонстрируют эффективность использованного инструмента моделирования для количественной оценки последствий влияния изменения свойств различных ВОЗП на их огнезащитную эффективность и огнестойкость конструкций. Это может способствовать принятию более обоснованных технических и организационных решений по огнезащите.

Заключения

Таким образом, рассмотрен комплекс вопросов, связанных с проблемой установления, обоснования и обеспечения гарантийных сроков эксплуатации вспучивающейся огнезащиты. Показаны важность и целесообразность использования теплотехнических расчетов температурных полей в конструкциях с ВОЗП для решения этой проблемы, а также необходимость организации и проведения в дальнейшем комплексных работ, включающих:

- исследования на лабораторно-стендовом оборудовании образцов до и после УКИ для оценки степени изменения (или сохранения) основных свойств ВОЗП, включая параметры вспучивания и сохранности вспученного слоя;
- прогнозирование с помощью теплотехнических расчетов влияния таких изменений на огнезащитную эффективность ВОЗП и огнестойкость защищаемых ими конструкций и изделий;

– подготовку (уточнение), согласование и внедрение нормативных документов, регламентирующих порядок выполнения комплекса экспериментальных и теоретических работ;
– подготовку рекомендаций по проектированию ВОЗП для вновь разрабатываемых конструкций и изделий с учетом сроков их эксплуатации, а также рекомендаций по продлению гарантийных сроков эксплуатации либо доработке или замене огнезащиты на эксплуатируемых объектах и изделиях для обеспечения выполнения заданных требований по их огнестойкости.

Список источников

1. Гаращенко А.Н., Берлин А.А., Кульков А.А. Способы и средства обеспечения требуемых показателей пожаробезопасности конструкций из полимерных композитов (обзор) // Пожаровзрывобезопасность. 2019. Т. 28. № 2. С. 9–30. DOI: 10.18322/PVB.2019.28.02.9-30.
2. Гаращенко А.Н., Суханов А.В., Гаращенко Н.А., Константинова Н.И., Меркулов А.А. Возможности снижения показателей пожарной опасности конструкций из полимерных композиционных материалов при использовании вспучивающихся покрытий // Пожарная безопасность. 2012. № 4. С. 61–67.
3. Венедиктова М.А., Евдокимов А.А., Краснов Л.Л., Петрова А.П. Исследование возможности применения огнезащитной пасты для повышения пожаробезопасности конструкций из ПКМ // Труды ВИАМ. 2021. № 9 (103). Ст. 07. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 25.01.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-67-75.
4. Венедиктова М.А. Огне-, теплозащитные покрытия с улучшенными эксплуатационными, технологическими и экологическими характеристиками: дис. ... канд. техн. наук. М., 2021. 114 с.
5. Смирнов Н.В., Дудеров Н.Г., Булага С.Н. и др. Оценка огнезащитных свойств покрытий в зависимости от сроков их эксплуатации: методика. 2-е изд., перераб. и доп. М.: ВНИИПО, 2016. 31 с.
6. Крутов А.М., Страхов В.Л., Кульков А.А., Гаращенко А.Н., Далинкевич А.А. Обеспечение гарантийных сроков эксплуатации огнезащиты несущих металлоконструкций методом ускоренных климатических испытаний // Десятая Междунар. науч.-техн. конф. «Безопасность и экономика атомной энергетики» (МНТК-2016): сб. докладов. М.: Росэннергоатом, 2016. С. 429–434.
7. Лаптев А.Б., Барботько С.Л., Николаев Е.В. Основные направления исследований сохранности свойств материалов под воздействием климатических и эксплуатационных факторов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 547–561.
8. Барботько С.Л., Николаев Е.В., Абрамов Д.В., Вольный О.С. Влияние старения полимерных композиционных материалов на величины регистрируемых показателей пожарной опасности // Пластические массы. 2017. № 1–2. С. 51–57.
9. Барботько С.Л., Вольный О.С., Кириенко О.А., Шуркова Е.Н. Оценка пожаробезопасности полимерных материалов авиационного назначения: анализ состояния, методы испытаний, перспективы развития, методические особенности / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2019. 424 с.
10. Умрихина М.Ю., Шорохова Т.О., Пьянкова Л.А. и др. Исследование старения огнезащитных вспучивающихся покрытий методами СЭМ, XRD и ИК-спектроскопии // Пожаровзрывобезопасность. 2020. Т. 29. № 5. С. 60–70. DOI: 10.22227/PVB.2020.29.05.60-70.
11. Гаращенко А.Н., Кульков А.А., Васин В.П., Рудакова Т.А. Влияние состава и особенностей поведения вспучивающихся огнезащитных покрытий на их эффективность // Вопросы оборонной техники. Сер. 15: Неметаллические материалы в машиностроении. 2010. Вып. 4 (159). С. 33–38.
12. Вахитова Л.Н., Лапушкин М.П., Калафат К.В. Срок службы огнезащитных покрытий вспучивающегося типа // F + S: технологии безопасности и противопожарной защиты. 2011. № 2 (50). С. 58–61.
13. Гайковая О.Н., Коваленко В.В., Несенюк А.О., Савченко О.В. Некоторые аспекты сохранения огнезащитной эффективности вспучивающихся покрытий для металлических конструкций // Науковий вісник УкрНДІПБ. 2011. № 1 (23). С. 47–55.

14. Вахитова Л.Н., Калафат К.В. Огнезащита стальных конструкций. Киев: Интерсервис, 2013. 152 с.
15. Уткин С.В., Семенова Н.В. Изучение огнезащитных вспенивающихся составов по металлическим конструкциям при их эксплуатации // Надзорная деятельность и судебная экспертиза в системе безопасности. 2015. № 3. С. 43–46.
16. Теплоухов А.В., Зверев В.Г., Гаращенко А.Н. Методика и результаты оценки влияния длительной эксплуатации конструкций на основные свойства вспучивающихся огнезащитных покрытий // Пожаровзрывобезопасность. 2016. Т. 25. № 1. С. 9–16. DOI: 10.18322/PVB.2016.25.01.9-16.
17. Гаращенко А.Н., Виноградов А.В., Даштиев И.З. Исследования вариантов конструктивной огнезащиты на основе рулонного базальтового материала МБОР на стенде лучистого нагрева // Пожаровзрывобезопасность. 2020. Т. 29. № 6. С. 28–39. DOI: 10.18322/PVB.2020.29.06.28-39.
18. Барботько С.Л., Вольный О.С., Кириенко О.А., Шуркова Е.Н. Построение математической модели и расчет температур образцов при испытаниях на огнестойкость // Труды ВИАМ. 2017. № 7 (55). Ст. 12. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 14.01.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-6-110-122.
19. Страхов В.Л., Гаращенко А.Н., Кузнецов Г.В., Рудзинский В.П. Математическое моделирование теплофизических и термохимических процессов при горении вспучивающихся огнезащитных покрытий // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37. № 2. С. 63–73.
20. Гаращенко А.Н., Страхов В.Л., Рудзинский В.П., Гаращенко Н.А. Экспериментальные и теоретические исследования особенностей теплопереноса во вспучивающейся огнезащите на примере покрытия ПРОТЕРМ СТИЛ // Труды Третьей Рос. нац. конф. по теплообмену. М.: МЭИ, 2002. Т. 6. С. 254–257.
21. Новак С.В., Круковский П.Г., Григорьян Н.Б., Григорьян Б.Б. Оценка огнезащитной способности вспучивающегося огнезащитного покрытия для несущих стальных конструкций стандартизованными методами // Пожежна безпека: теорія і практика. 2018. № 1 (5). С. 67–73.

References

1. Garashchenko A.N., Berlin A.A., Kulkov A.A. Methods and means of ensuring the required indicators of fire safety of structures made of polymer composites (review). *Pozharovzryvobezopasnost*, 2019, vol. 28, no. 2, pp. 9–30. DOI: 10.18322/PVB. 2019.28.02.9-30.
2. Garashchenko A.N., Sukhanov A.V., Garashchenko N.A., Konstantinova N.I., Merkulov A.A. Possibilities of reducing the indicators of fire hazard of structures made of polymer composite materials when using intumescent coatings. *Pozharnaya bezopasnost*, 2012, no. 4, pp. 61–67.
3. Venediktova M.A., Evdokimov A.A., Krasnov L.L., Petrova A.P. Research of possibility of application of fireproof paste for increase of fire safety of designs from polymeric composite materials. *Trudy VIAM*, 2021, no. 9 (103), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: January 25, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-67-75.
4. Venediktova M.A. Fire, heat-shielding coatings with improved operational, technological and environmental characteristics: thesis, Cand. Sc. (Tech.). Moscow, 2021, 114 p.
5. Smirnov N.V., Duderov N.G., Bulaga S.N. Evaluation of the fire-retardant properties of coatings depending on the terms of their operation: technique. 2nd ed., rev. and add. Moscow: VNIPO, 2016, 31 p.
6. Krutov A.M., Strakhov V.L., Kulkov A.A., Garashchenko A.N., Dalinkevich A.A. Ensuring warranty periods for the operation of fire protection of load-bearing metal structures by the method of accelerated climatic tests. Tenth Intern. sci.-tech. conf. "Safety and economics of nuclear energy" (MNTK-2016): collection of reports. Moscow: Rosenergoatom, 2016, pp. 429–434.
7. Laptev A.B., Barbotko S.L., Nikolaev E.V. The main research areas of the persistence properties of materials under the influence of climatic and operational factors. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 547–561. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-547-561.
8. Barbotko S.L., Nikolaev E.V., Abramov D.V., Volny O.S. Influence of aging of polymeric composite materials on the values of registered indicators of fire danger. *Plasticheskiye massy*, 2017, no. 1–2, pp. 51–57.

9. Barbotko S.L., Volny O.S., Kirienko O.A., Shurkova E.N. Evaluation of the fire safety of polymeric materials for aviation purposes: state analysis, test methods, development prospects, methodological features. Ed. E.N. Kablov. Moscow: VIAM, 2019, 424 p.
10. Umrikhina M.Yu., Shorokhova T.O., Pyankova L.A. et al. Study of the aging of fire-retardant intumescent coatings using SEM, XRD and IR spectroscopy. *Pozharovzryvobezopasnost*, 2020, vol. 29, no. 5, pp. 60–70. DOI: 10.22227/PVB.2020.29.05.60-70.
11. Garashchenko A.N., Kulkov A.A., Vasin V.P., Rudakova T.A. Influence of the composition and behavior of intumescent fire-retardant coatings on their effectiveness. *Voprosy oboronnoi tekhniki, ser. 15: Nemetallicheskiye materialy v mashinostroyenii*, 2010, is. 4 (159), pp. 33–38.
12. Vakhitova L.N., Lapushkin M.P., Kalafat K.V. Service life of intumescent type fire retardant coatings. *F + S: tekhnologii bezopasnosti i protivopozharnoy zashchity*, 2011, no. 2 (50), pp. 58–61.
13. Gaikova O.N., Kovalenko V.V., Nesenyuk A.O., Savchenko O.V. Some aspects of maintaining the fire-retardant efficiency of intumescent coatings for metal structures. *Naukoviy visnik UkrNDIPB*, 2011, no. 1 (23), pp. 47–55.
14. Vakhitova L.N., Kalafat K.V. Fire protection of steel structures. Kyiv: Interservis, 2013, 152 p.
15. Utkin S.V., Semenova N.V. The study of fire-retardant foaming compositions for metal structures during their operation. *Nadzornaya deyatelnost i sudebnaya ekspertiza v sisteme bezopasnosti*, 2015, no. 3, pp. 43–46.
16. Teploukhov A.V., Zverev V.G., Garashchenko A.N. Methodology and results of evaluating the influence of long-term operation of structures on the main properties of intumescent fire-retardant coatings. *Pozharovzryvobezopasnost*, 2016, vol. 25, no. 1, pp. 9–16. DOI: 10.18322/PVB.2016.25.01.9-16.
17. Garashchenko A.N., Vinogradov A.V., Dashtiev I.Z. Investigation of options for constructive fire protection based on rolled basalt material MBOR on a radiant heating stand. *Pozharovzryvobezopasnost*, 2020, vol. 29, no. 6, pp. 28–39. DOI: 10.18322/PVB.2020.29.06.28-39.
18. Barbotko S.L., Volnyy O.S., Kiriyenko O.A., Shurkova E.N. Creation of the mathematical model and calculation of sample temperatures at tests on fire resistance. *Trudy VIAM*, 2017, no. 7 (55), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: January 14, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-7-12-12.
19. Strakhov V.L., Garashchenko A.N., Kuznetsov G.V., Rudzinsky V.P. Mathematical modeling of thermophysical and thermochemical processes during combustion of intumescent fire-retardant coatings. *Fizika goreniya i vzryva*, 2001, vol. 37, no. 2, pp. 63–73.
20. Garashchenko A.N., Strakhov V.L., Rudzinsky V.P., Garashchenko N.A. Experimental and theoretical studies of the features of heat and mass transfer in intumescent fire protection on the example of the PROTERM STEEL coating. *Proceedings of the Third Rus. National Conf. on Heat Transfer*. Moscow: MEI, 2002, vol. 6, pp. 254–257.
21. Novak S.V., Krukovsky P.G., Grigoryan N.B., Grigoryan B.B. Evaluation of the fire-retardant ability of an intumescent fire-retardant coating for load-bearing steel structures by standardized methods. *Pozhezhna bezpeka: teoriya and praktika*, 2018, no. 1 (5), pp. 67–73.

Информация об авторах

Гарашенко Анатолий Никитович, ведущий научных сотрудник, д.т.н., АО «ЦНИИСМ», tsniism@tsniism.ru

Кульков Александр Алексеевич, первый заместитель генерального директора и главного конструктора, д.т.н., АО «ЦНИИСМ», tsniism@tsniism.ru

Страхов Валерий Леонидович, помощник генерального директора по науке, д.т.н., АО «ЦНИИСМ», tsniism@tsniism.ru

Information about the authors

Anatoly N. Garashchenko, Leading Researcher, Doctor of Sciences (Tech.), JSC «Central Research Institute for Special Machinery», tsniism@tsniism.ru

Alexander A. Kulkov, First Deputy Director General and Chief Design, Doctor of Sciences (Tech.), JSC «Central Research Institute for Special Machinery», tsniism@tsniism.ru

Valery L. Strakhov, Assistant to Director General of Science, Doctor of Sciences (Tech.), JSC «Central Research Institute for Special Machinery», tsniism@tsniism.ru

Статья поступила в редакцию 01.02.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 03.02.2022.

The article was submitted 01.02.2022; approved and accepted for publication after reviewing 03.02.2022.

Научная статья

УДК 004.942

DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-111-119

ВОПРОС СОЗДАНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ И МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ТЕПЛО- И МАССОПЕРЕНОСА ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ДЕТАЛЕЙ МЕТОДОМ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ (обзор)*П.С. Мараховский¹, Д.Я. Баринов¹, С.Ю. Шорстов¹, Н.Н. Воробьев¹*

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. В последнее время широкую популярность получают аддитивные методы создания деталей, связанные с наращиванием материала детали различными способами. В процессе переработки исходного материала происходят сложные физические процессы, от характера протекания которых будет зависеть конечное качество детали. Сократить сроки и стоимость отработки технологического режима позволяет математическое моделирование тепло- и массопереноса. Представлены обзор и анализ физических и математических моделей процессов, происходящих при изготовлении деталей с помощью аддитивных технологий.

Ключевые слова: аддитивные технологии, селективное лазерное плавление, селективное лазерное спекание, FDM-печать, математическое моделирование, технологический режим

Для цитирования: Мараховский П.С., Баринов Д.Я., Шорстов С.Ю., Воробьев Н.Н. Вопрос создания физических и математических моделей тепло- и массопереноса при изготовлении деталей методом аддитивных технологий (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 2 (67). Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru>. DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-111-119.

Scientific article

ON CREATION OF PHYSICAL AND MATHEMATICAL MODELS OF HEAT AND MASS TRANSFER DURING MANUFACTURING BY ADDITIVE TECHNOLOGIES (review)*P.S. Marakhovskij¹, D.Ya. Barinov¹, S.Yu. Shorstov¹, N.N. Vorobev¹*

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. Recently, additive methods for manufacturing of parts by building up the material in various ways have become very popular. During the processing of the source material, complex physical processes take place, the nature of which will determine the final quality of the part. Mathematical modeling of heat and mass transfer allows to reduce the time and cost of optimization of the technological regime. The paper is devoted to the review and analysis of physical and mathematical models of the processes occurring during the manufacturing of parts using additive technologies.

Keywords: additive technologies, selective laser melting, selective laser sintering, FDM printing, mathematical modeling, technological regime

For citation: Marakhovskij P.S., Barinov D.Ya., Shorstov S.Yu., Vorobev N.N. On creation of physical and mathematical models of heat and mass transfer during manufacturing by additive technologies (review). Aviation materials and technologies, 2022, no. 2 (67), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru>. DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-111-119.

Введение

В последнее время широкое распространение как в России, так и за рубежом получают методы аддитивных технологий [1–3]. Суть методов состоит не в традиционном удалении части материала механическим, электрохимическим или иным способом при изготовлении деталей и изделий, а в формировании их структуры путем послойного добавления материала на подложку. Такой подход позволяет создавать не требующие последующей механической обработки детали из различных металлических и неметаллических материалов.

Существует несколько основных принципов послойного формирования структуры деталей. Селективное лазерное плавление (СЛП, Selective Laser Molding – SLM) состоит в послойном нанесении слоя порошкообразного материала и его сплавлении с помощью луча лазера. Особенностью метода является полное плавление материала в области пятна луча лазера, что приводит к формированию монолитной структуры материала. Аналогичным методом является селективное лазерное спекание (СЛС, Selective Laser Sintering – SLS), которое заключается в послойном нанесении тонкого слоя порошкового материала на подложку и в дальнейшем его спекании с помощью лазерного луча. В отличие от метода СЛП, в данном случае не происходит полного плавления материала. При формировании нависающих элементов детали нет необходимости в создании поддерживающих структур, так как слои порошка лежат на поверхности неспеченного материала [4, 5].

При изготовлении деталей с помощью моделирования методом наплавления (Fused Deposition Modeling – FDM) объект формируется при послойной укладке расплавленной нити плавкого материала. Исходный материал подается в экструдер, где происходит его плавление и выдавливание через тонкое сопло [6–8].

Существуют и другие методы формирования деталей с помощью аддитивных технологий: изготовление деталей путем склеивания тонких пленок с послойным вырезанием лишнего материала (Laminated Object Manufacturing – LOM), метод многоструйного моделирования, электронно-лучевая плавка, лазерная стереолитография (Laser Stereolithography – LSA) и др.

Несмотря на большой интерес во всем мире к аддитивным технологиям, широкому их применению для изготовления ответственных нагруженных деталей (в частности, из пластиков) мешает ряд проблем. Следует отметить ограниченный ассортимент современных высокопрочных материалов, недостаточную точность детали из-за ее коробления после изготовления, трудно предсказуемые механические характеристики (прочность и жесткость) будущей детали, возможные дефекты (расслоение, отрыв от опорной плиты, зазоры и поры, остаточные напряжения и др.), а также длительность процесса изготовления. Все это способствует возникновению идеи использования виртуального моделирования с целью отработки технологии изготовления и получения будущей детали, соответствующей заданным механическим характеристикам и точности [9].

Разработкой математических моделей тепло- и массопереноса при формировании структуры материала методом аддитивных технологий занимались многие авторские коллективы как в России, так и за рубежом. В ряде работ установлено, что механизм теплопереноса при значениях пористости $>70\%$ значительно отличается от теплопереноса в сплошной среде, что приводит к ухудшению качества спеченного слоя. На это также влияет скорость обработки лазерным излучением, что может приводить к образованию пор и непроплавленных мест [10, 11].

Существуют также модели, учитывающие: особенности передачи энергии лазерного излучения частицам при их размерах меньше, чем диаметр пятна излучения;

передачу энергии через верхнюю половину сферы с зависимостью коэффициента поглощения излучения от угла его падения; плавление материала в диапазоне температур солидус и ликвидус; возможность испарения материала с поверхности; зависимость теплофизических параметров материала от температуры. Такие модели адаптированы для стандартизированных программных продуктов или микроуровневых моделей собственной разработки. Моделируется тепло-массоперенос всего лишь одного трека, правильность моделей не оценивается при выращивании детали [12–14].

Работа [15] посвящена разработке многомасштабной математической модели. В начальный момент времени порошок представляет собой структуру со случайным расположением зерен с предопределенным разбросом их размера. Используется упрощенная модель нагрева (S.A. Khairallah) для расчета теплопереноса и получаемой микроструктуры спеченного материала. В работе [15] также изучено влияние скорости движения лазерного луча на форму, размер и ориентацию получаемых зерен.

В работе [15] используются несколько моделей. Модель дискретного элемента (Discrete Element Model – DEM) применяется для получения исходной микроструктуры в зоне расплава. Модель движения жидкости (Computational Fluid Dynamics – CFD) реализуется для моделирования взаимодействия луча лазера и порошка с целью получения распределения температуры и микроструктуры поверхности. Модель роста кристаллов (Cellular Automaton – CA) описывает процесс кристаллизации и определения микроструктуры материала. Интенсивность теплового потока в луче лазера подчиняется распределению Гаусса. Теплофизические свойства в температурной области плавления задаются линейной функцией.

Авторами работы [16] разработана модель, описывающая поглощение радиационной энергии металлическим порошком и ее диффузное распределение в материале. Разработана программа FRED, предназначенная для расчета углов, поляризации, мощности, преломления и отражения лучей в пористом теле. Модель опробована на идеальной системе, при этом считалось, что в начальный момент времени частицы порошка представляют собой плотно упакованные в гексагональную структуру сферы одинакового диаметра. Луч лазера имел равномерное распределение теплового потока и был значительно больше характерного размера частиц. Для описания структуры реального порошка применена специальная программа, позволяющая определять распределение размеров и геометрической формы частиц в менее плотной упаковке.

Авторами работы [17] создана модель для расчета свободной границы раздела «жидкость–газ», при этом порошок доставляется к пятну лазера с помощью коаксиально расположенных сопел. В рамках модели учитываются: взаимодействие лазера с порошком, движение точки плавления, а также плавление и затвердевание. Интенсивность энергии луча лазера описывается распределением Гаусса. Плотность, теплоемкость, теплота плавления и коэффициент поглощения луча лазера для порошка считаются постоянными. Область плавления характеризуется наличием трех фаз: чистых жидкой и твердой фаз, а также смеси жидкой и твердой фаз, при этом плотность, энтальпия и теплопроводность определяются правилом смеси. Модель дополнена новым подходом, в соответствии с которым газовая фаза в контрольных объемах заменяется осажденным материалом. Уравнения дискретизированы с помощью метода конечных объемов для учета капиллярных и термокапиллярных сил. Решение осуществлялось методом конечных элементов.

В работе [18] предложена одномерная модель для расчета влияния лазерного излучения на материал. Процесс испарения описывается в рамках задачи теплопроводности конденсированной среды в координатной системе, связанной с движущейся границей раздела «твердое тело/газ» или «расплав/газ». Не учитывается потеря энергии

лазера за счет теплопроводности в поперечном направлении. Теплофизические свойства материала считаются зависящими только от температуры. Система уравнений решается с помощью неявной конечно-разностной схемы.

В работе [19] предложена модель для определения оптимальных параметров лазерной наплавки. В трехмерной аналитической модели учитывается баланс энергии вдоль лазерного луча, частиц порошка и подложки для расчета формы ванны расплава. На основе выбранных толщины наплавки, мощности лазера, диаметра луча и геометрической формы струи газа с порошком определяют оптимальные параметры технологического процесса.

В рамках предложенной модели считается, что взаимодействие луча лазера с порошком и плавление расплава происходят отдельно. Процесс считается стационарным, теплофизические свойства материалов наплавки и подложки одинаковы, тепловые эффекты фазовых переходов незначительны, энергия луча лазера постоянна или подчиняется распределению Гаусса, эффекты плазмы в лазере отсутствуют, частицы порошка гомогенные и сферические, все частицы, достигающие ванны расплава, прилипают к подложке.

Моделирование теплопереноса

В данной работе на основе анализа научно-технической литературы рассматриваются материалы, исходной структурой которых являются порошковые композиции, состоящие из множества взаимодействующих между собой и с окружающей средой частиц. Работа посвящена разработке физической и математической моделей, которые позволят проводить моделирование тепло- и массопереноса при эволюции порошковой композиции в условиях воздействия высокоинтенсивного монохроматического когерентного излучения. Основа математической модели теплопереноса – обобщенное нестационарное нелинейное уравнение теплопроводности с соответствующими начальными и граничными условиями. Математическая модель для массообмена содержит уравнение неразрывности, при этом для описания поля скоростей применяются уравнения Навье–Стокса. Математическая модель должна учитывать нелинейные зависимости теплофизических свойств материалов от температуры, фазового состава и времени, для чего предполагается проведение широкого спектра лабораторных исследований теплофизических свойств и структурно-фазового состояния материалов.

При математическом моделировании тепло- и массопереноса сложных многофазных систем и структур, характеризующихся внутренним взаимодействием рассматриваемых объектов, перспективным является многомасштабный подход. Его суть состоит в рассмотрении объекта на нескольких масштабных уровнях: микро-, мезо- и макроуровне. Характерный размер элемента структуры микроуровня составляет 50–100 мкм, мезоуровня 100–1000 мкм, макроуровня – более 1–10 мм. Многоуровневое математическое моделирование подобных процессов можно представить в следующем виде: порошок материала подвергается воздействию высокоинтенсивного монохроматического когерентного излучения, в результате которого материал претерпевает фазовые превращения испарения или кристаллизации (сублимации). Затем появляется слой материала – трек, после чего наносится новый слой порошка и процесс повторяется до тех пор, пока не будет получена деталь требуемых размеров.

На микроуровне предполагается комплексно изучить отдельную частицу порошковой композиции, при этом подтверждается корректность математического описания физической модели, доказываются наличие всех основных процессов взаимодействия частицы порошковой композиции и луча лазера: плавление; испарение; движение границы раздела, обусловленное растеканием жидкой фазы. Математическая модель основывается на уравнениях сохранения массы, импульса и энергии. Жидкий расплав

считается ламинарной несжимаемой ньютоновской жидкостью. Плотность энергии в пятне луча лазера подчиняется распределению Гаусса. На основе полученных результатов строятся несколько вариантов геометрических моделей структуры порошковой композиции мезоуровня, отличающиеся микроструктурой и плотностью упаковки частиц. Необходимо рассмотрение частиц порошковой композиции, представляющих собой не только идеальные сферы, что выполнялось различными авторскими коллективами, но и экспериментально определенную реальную геометрическую форму. С использованием математического аппарата изучаются такие процессы, как сорбция энергии пучка лазера слоем порошковой композиции; радиационный теплоперенос между частицами, их спекание и сплавление; усадка жидкой ванны расплава, обусловленная сплавлением. Движение жидкого расплава зависит от эффекта Марангони и конвекции. При расчете радиационного теплопереноса в слое пористого материала порошковой композиции, полупрозрачном для излучения лазера, используется приближение Росселанда для оптически плотной среды. При описании радиационного теплопереноса пористая порошковая композиция считается замкнутой системой диффузно-серых тел.

Математическое моделирование целесообразно проводить для точечного воздействия лазера, слоя одного трека и слоя нескольких параллельных взаимодействующих друг с другом треков. Все эти эффекты заключаются в определенных эффективных параметрах, зависящих от природы и фракционного состава порошковой композиции, микроструктуры и параметров лазерного луча. Определение эффективных параметров проводится при исследовании и анализе микроструктуры и теплофизических свойств лабораторных образцов, изготовленных при точечном спекании, а также при спекании в виде одного или нескольких треков.

Большая часть энергии лазерного излучения поглощается в центре лазерного пятна. Плотность энергии лазерного излучения достаточно велика для того, чтобы часть металла испарялась, а пары создавали силу реактивной отдачи. Возникает мощная циркуляция жидкого металла, управляемая силами поверхностного натяжения, эффектом Марангони, силами Архимеда, силой тяжести и реактивной силой отдачи испаряющегося металла. В центре лазерного пятна возникает давление отдачи, которое толкает центральную область металла, находящуюся в лазерном пятне, вниз. Испарение может привести к быстрому охлаждению поверхности ванны расплава и появлению теплового градиента [20]. Отмечается также, что кристаллизации расплава при низкой и высокой скоростях сканирования луча отличаются. При больших скоростях охлаждения изменение температуры имеет монотонный характер, при малых – снижение температуры не монотонно. Это связано с выделением скрытой теплоты при кристаллизации: несущественным в первом случае и вполне заметным – во втором [21].

В настоящее время обобщенная микроуровневая математическая модель, понимание которой сложилось в научно-технической литературе, представляет собой систему уравнений гидродинамики многофазной среды, дополненную описанием фазовых переходов и лучистого теплообмена, с учетом поглощения и распространения лазерного излучения и испарения частиц. Для описания границы раздела фаз применяется модель многофазной жидкости, основанная на законах сохранения массы, импульса, энергии и объема жидкости [15].

Моделирование подвижных границ

При проведении математического моделирования процессов, связанных с изменением структурно-фазового состояния исходного материала важным этапом является преобразование геометрической формы расчетной области. Использование при моделировании метода конечных элементов позволяет рассматривать такое преобразование в пределах относительно небольшого объема – конечного элемента. Существует два

основных метода, применяемых при расчете эволюции геометрических параметров порошковых композиций: с использованием постоянных и переменных конечно-элементных сеток. При реализации первого метода конечно-элементная сетка является неизменной, при этом подвижная граница определяется методом отслеживания границы раздела фаз (метод объема жидкости) [22]. Суть метода состоит в последовательном анализе эволюции границы раздела фаз, однако точность определения ее положения составляет размер одного конечного элемента. Характеристики материалов в пределах конечного элемента изменяются по линейному закону или подчиняются правилу смеси. Метод позволяет проводить моделирование с возникновением множества новых и удаления старых фаз. Это ведет к необходимости мелкого разбиения на конечные элементы всей расчетной области, что негативно отражается на времени проведения расчетов. Альтернативным методом является мелкое разбиение только области, в которой могут наблюдаться фазовые превращения с изменением границы раздела. Следует отметить относительную простоту программной реализации данного метода. При использовании адаптивных сеток (ремешинг – от слова remeshing) происходит перестроение конечно-элементной сетки в локальной области по предварительно определенному закону. Точность моделирования подвижной границы в этом случае гораздо выше, однако возникает необходимость расчета новых координат узлов и связанных с этим вычислений на каждой итерации, что опять же сказывается на времени проведения расчетов.

Наиболее подходящей для описания тепло- и массопереноса в рассматриваемой математической модели порошковой композиции является трехмерная модель для описания процессов при лазерной наплавке, включающая поглощение тепла, плавление, кристаллизацию, тепло- и массоперенос частицами, взаимодействие с лучом лазера и изменение свободной поверхности раздела «жидкость–газ». Фазовые превращения описываются уравнениями неравновесной кинетики, основанными на зависимости Холмогорова–Аврами, решаемой неявным способом. Энергия лазера поглощается на границе раздела «металл–газ» – учитываются радиационный теплоперенос в окружающую среду и конвективный теплообмен между частицами, а также потеря теплоты за счет испарения. При численном решении задачи в программе Comsol используется перестроение сетки (ремешинг) [23]. Однако в ней нет зависимости теплофизических свойств от времени термообработки порошка и уточненной модели радиационного теплопереноса, учитывающей изменение морфологии порошка при его спекании.

При проведении моделирования необходим набор исходных данных – свойств и параметров материала. К основным характеристикам относятся теплофизические, оптические и кинетические свойства, определяемые, как правило, экспериментальными методами на лабораторных установках. Описание процессов теплопереноса невозможно без исследования теплоемкости, теплопроводности и плотности как исходных материалов, так и материалов одного трека и серии треков. Для их исследования применяются широко распространенные методы: дифференциальной сканирующей калориметрии [24], лазерной вспышки [25], газовой пикнометрии и гидростатического взвешивания [26]. Следует отметить также, что были предприняты попытки получить на экспериментальном оборудовании среднюю температуру порошка при воздействии кратковременного лазерного излучения при температурах, близких к температурам переработки. Разница составила ~100 °С [27].

Заключения

В данной работе проведен анализ математических моделей, необходимых для описания процессов тепло- и массопереноса в порошковой композиции при воздействии высокоинтенсивного монохроматического когерентного излучения. Установлено, что использование подходов многомасштабного моделирования позволит сократить

объем данных и машинное время для расчета тепловой задачи. Адаптация конечно-элементной сетки с изменяемыми граничными условиями будет способствовать повышению точности расчета температурных полей на микроуровне, а при перестроении сетки на мезо- и макроуровнях методом продвигаемого фронта позволит получить ее конформной. Уточненные модели расчета, позволяющие оценивать изменение термического сопротивления на границе раздела «твердое тело/частица порошка», радиационного теплообмена в зависимости от пористости материала и термодинамических характеристик (температура плавления/кристаллизации, энтальпии переходов «конденсированная фаза/газ» и «твердое тело/жидкость»), определенных методом сверхбыстрой калориметрии, будут способствовать переходу к передовым производственным технологиям.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № 5. С. 7–17.
2. Каблов Е.Н. Доминанта национальной технологической инициативы. Проблемы ускорения развития аддитивных технологий в России // *Металлы Евразии*. 2017. № 3. С. 2–6.
3. Каблов Е.Н. Настоящее и будущее аддитивных технологий // *Металлы Евразии*. 2017. № 1. С. 2–6.
4. Токарев М.С., Трофимов Н.В., Леонов А.А., Алахинян А.А. Методы аддитивного производства заготовок из магниевых сплавов (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2021. № 6 (100). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 13.07.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-6-3-16.
5. Медведев П.Н., Гуляев А.И. Анализ пространственного распределения трещин в жаропрочном никелевом сплаве, изготовленном по технологии СЛС // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 1 (58). С. 12–18. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-12-18.
6. Лопатин А.Н., Зверков И.Д. Изготовление формообразующей оснастки аддитивными методами для композитных деталей // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 2 (55). С. 53–59. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-53-59.
7. Кондрашов С.В., Пыхтин А.А., Ларионов С.А. Функциональные материалы, полученные способом FDM-печати (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2021. № 3 (97). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 13.07.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-3-44-57.
8. Кондрашов С.В., Пыхтин А.А., Ларионов С.А., Сорокин А.Е. Влияние технологических режимов FDM-печати и состава используемых материалов на физико-механические характеристики FDM-моделей (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2019. № 10 (82). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 13.07.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-10-34-49.
9. Гуменюк А.В., Гонтюк А.П. Решения MSC Software для аддитивного производства. Проектирование и топологическая оптимизация деталей, моделирование процессов // *Аддитивные технологии*. 2020. № 1. С. 40–43.
10. Кривилев М.Д., Харанжевский Е.В., Гордеев Г.А., Анкудинов В.Е. Управление лазерным спеканием металлических порошковых смесей // *Управление большими системами*. 2010. Вып. 31. С. 299–322.
11. Qui C., Panwiswas C., Ward M. et al. One the role of melt flow into the surface structure and porosity development during selective laser melting // *Acta Materialia*. 2015. Vol. 96. P. 72–79.
12. Богданович В.И., Гиорбелидзе М.Г., Сотов А.В. и др. Математическое моделирование процессов плавления порошка в технологии селективного лазерного сплавления // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. 2017. Т. 19. № 4-1. С. 105–114.
13. Gusarov A.V., Yadroitsev I., Bertrand P., Smurov I. Model of radiation and heat transfer in laser-powder interaction zone at selective laser melting // *Journal of Heat Transfer*. 2009. Vol. 131 (7). DOI: 10.1115/1.3109245.
14. Yin J., Zhu H., Ke L. et al. Simulation of temperature distribution in single metallic powder layer for laser micro-sintering // *Computational Material Science*. 2012. Vol. 53. No. 1. P. 333–339.
15. Zhang Y., Zhang J. Modeling of solidification microstructure evolution in laser powder bed fusion fabricated 316L stainless steel using combined computational fluid dynamics and cellular automata // *Journal Additive Manufacturing*. 2019. No. 28. P. 750–765.
16. Boley C.D., Khairallah S.A., Rubenchik A.M. Calculation of laser absorption by metal powders in additive manufacturing // *Applied Optics*. 2015. Vol. 54. P. 2477–2482.

17. Wen S., Shin Y.C. Modeling of transport phenomena during the coaxial laser direct deposition process // *Journal Applied Physics*. 2010. Vol. 108. No. 4. P. 044908-9.
18. Amir Khanov I.V., Sarker N.R., Sarkhadov I. Numerical modeling of laser ablation of materials // *Discrete and Continuous Models and Applied Computational Science*. 2020. Vol. 28 (4). P. 398–405.
19. Hoadley A.F.A., Rappaz M. A thermal model of laser cladding by powder injection // *Metallurgical and materials Transactions B*. 1992. Vol. 23B (5). P. 631–642.
20. Борейшо А.С., Джгамадзе Г.Т., Моисеев А.А. и др. Микроуровневое моделирование теплофизического процесса селективного лазерного сплавления // *Аддитивные технологии*. 2020. № 4. С. 148–155.
21. Гришаев Р.В., Мирзаде Ф.Х., Хоменко М.Д. Моделирование фазовых переходов при селективном лазерном спекании методом инъекции порошков // *Перспективные материалы*. 2013. № 14. С. 241–248.
22. Welch S.W.J., Wilson J. A volume of fluid based method for fluid flows with phase change // *Journal of Computational Physics*. 2000. Vol. 160. P. 662–682.
23. Niziev V.G., Mirzade F.Kh., Panchenko V.Ya. et al. Numerical Study to Represent Non-Isothermal Melt-Crystallization Kinetics at Laser-Powder Cladding // *Modeling and Numerical Simulation of Material Science*. 2013. Vol. 3. No. 2. P. 61–69. DOI: 10.4236/mnsms.2013.32008.
24. ГОСТ Р 56754–2015. Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 4. Определение удельной теплоемкости. М.: Стандартинформ, 2016. 14 с.
25. ASTM E 1461–01. Standard Test Method for Thermal Diffusivity by the Flash Method. ASTM International, 2001. P. 1–13.
26. ГОСТ 15139–69. Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы). М.: Изд-во стандартов, 1981. 17 с.
27. Lanz L., Wudy K., Drexler M., Drummer D. Laser-high-speed-DSC: Process-oriented Thermal Analysis of PA-12 in Selective Laser Sintering // *Physics Procedia*. 2016. Vol. 83. P. 981–990.

References

1. Kablov E.N. The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period to 2030. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2012, no. S, pp. 7–17.
2. Kablov E.N. Dominant of the national technology initiative. Problems of accelerating the development of additive technologies in Russia. *Metally of Eurazii*, 2017, no. 3, pp. 2–6.
3. Kablov E.N. Present and future of additive technologies. *Metally of Eurazii*, 2017, no. 1, pp. 2–6.
4. Tokarev M.S., Trofimov N.V., Leonov A.A., Alikhanyan A.A. Methods additive manufacturing of magnesium alloys (review). *Trudy VIAM*, 2021, no. 6 (100), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 13, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-6-3-16.
5. Medvedev P.N., Gulyaev A.I. Analysis of the spatial distribution of cracks in a heat-resistant nickel alloy manufactured using SLM technology. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 12–18. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-12-18.
6. Lopatin A.N., Zverkov I.D. Shaping molding tools production for composite parts by means of additive technologies. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 2 (55), pp. 53–59. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-53-59.
7. Kondrashov S.V., Pykhtin A.A., Larionov S.A. FDM-printed functional materials (review). *Trudy VIAM*, 2021, no. 3 (97), paper no. 04. Available at: <http://viam-works.ru> (accessed: July 13, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-3-44-57.
8. Kondrashov S.V., Pykhtin A.A., Larionov S.A., Sorokin A.E. Influence of the technological FDM-modes of the press and structure of used materials on physic-mechanical characteristics of FDM-models (review). *Trudy VIAM*, 2019, no. 10 (82), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 13, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-10-34-49.
9. Gumenyuk A.V., Gontyuk A.P. MSC Software solutions for additive manufacturing. Design and topological optimization of parts, process modeling. *Additivnyye tekhnologii*, 2020, no. 1, pp. 40–43.
10. Krivilev M.D., Kharanzhevsky E.V., Gordeev G.A., Ankudinov V.E. Control of laser sintering of metal powder mixtures. *Upravleniye bolshimi sistemami*, 2010, is. 31, pp. 299–322.
11. Qui C., Panwiswas C., Ward M. et al. One the role of melt flow into the surface structure and porosity development during selective laser melting. *Acta Materialia*, 2015, vol. 96, pp. 72–79.

12. Bogdanovich V.I., Giorbelidze M.G., Sotov A.V. et al. Mathematical modeling of powder melting processes in the technology of selective laser alloying. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy akademii nauk*, 2017, vol. 19, no. 4-1. pp. 105–114.
13. Gusarov A.V., Yadroitsev I., Bertrand P., Smurov I. Model of radiation and heat transfer in laser-powder interaction zone at selective laser melting. *Journal of Heat Transfer*, 2009, vol. 131 (7). DOI: 10.1115/1.3109245.
14. Yin J., Zhu H., Ke L. et al. Simulation of temperature distribution in single metallic powder layer for laser micro-sintering. *Computational Material Science*, 2012, vol. 53, no. 1, pp. 333–339.
15. Zhang Y., Zhang J. Modeling of solidification microstructure evolution in laser powder bed fusion fabricated 316L stainless steel using combined computational fluid dynamics and cellular automata. *Journal Additive Manufacturing*, 2019, no. 28, pp. 750–765.
16. Boley C.D., Khairallah S.A., Rubenchik A.M. Calculation of laser absorption by metal powders in additive manufacturing. *Applied Optics*, 2015, vol. 54, pp. 2477–2482.
17. Wen S., Shin Y.C. Modeling of transport phenomena during the coaxial laser direct deposition process. *Journal Applied Physics*, 2010, vol. 108, no. 4, pp. 044908-9.
18. Amir Khanov I.V., Sarker N.R., Sarkhadov I. Numerical modeling of laser ablation of materials. *Discrete and Continuous Models and Applied Computational Science*, 2020, vol. 28 (4), pp. 398–405.
19. Hoadley A.F.A., Rappaz M. A thermal model of laser cladding by powder injection. *Metallurgical and materials Transactions B*, 1992, vol. 23B (5), pp. 631–642.
20. Boreisho A.S., Dzhgamadze G.T., Moiseev A.A. et al. Microlevel modeling of the thermophysical process of selective laser melting. *Additivnye tekhnologii*, 2020, no. 4, pp. 148–155.
21. Grishaev R.V., Mirzade F.Kh., Khomenko M.D. Simulation of phase transitions in selective laser sintering by powder injection. *Perspektivnye materialy*, 2013, no. 14, pp. 241–248.
22. Welch S.W.J., Wilson J. A volume of fluid based method for fluid flows with phase change. *Journal of Computational Physics*, 2000, vol. 160, pp. 662–682.
23. Nizieva V.G., Mirzade F.Kh., Panchenko V.Ya. et al. Numerical Study to Represent Non-Isothermal Melt-Crystallization Kinetics at Laser-Powder Cladding. *Modeling and Numerical Simulation of Material Science*, 2013, vol. 3, no. 2, pp. 61–69. DOI: 10.4236/mnsms.2013.32008.
24. Sate Standart R 56754–2015. *Plastics. Differential Scanning Calorimetry (DSC). Part 4. Determination of specific heat capacity*. Moscow: Standartinform, 2016, 14 p.
25. ASTM E 1461-01. *Standard Test Method for Thermal Diffusivity by the Flash Method*. ASTM International, 2001, pp. 1–13.
26. Sate Standart R 15139–69. *Plastics. Methods for determining density (bulk mass)*. Moscow: Publishing house of standards, 1981, 17 p.
27. Lanz L., Wudy K., Drexler M., Drummer D. Laser-high-speed-DSC: Process-oriented Thermal Analysis of PA-12 in Selective Laser Sintering. *Physics Procedia*, 2016, vol. 83, pp. 981–990.

Информация об авторах

Мараховский Петр Сергеевич, начальник лаборатории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Баринов Дмитрий Яковлевич, инженер 2 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Шорстов Сергей Юрьевич, техник 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Воробьев Никита Николаевич, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Petr S. Marakhovskij, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Dmitry Ya. Barinov, Second Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Sergey Yu. Shorstov, First Category Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Nikita N. Vorobev, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 20.07.2021; одобрена и принята к публикации после рецензирования 27.07.2021.
The article was submitted 20.07.2021; approved and accepted for publication after reviewing 27.07.2021.

Научная статья

УДК 667.6

DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-120-130

МИКРОСТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ В УСЛОВИЯХ НАТУРНЫХ КЛИМАТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ ТРОПИЧЕСКОГО КЛИМАТА СЕВЕРНОЙ АМЕРИКИ

Ю.И. Меркулова¹, Е.В. Куршев¹, А.И. Вдовин¹, Н.П. Андреева¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Приведены результаты исследований влияния условий тропического сухого и влажного климата Северной Америки на изменение физико-механических свойств, микроструктуры и электрохимических свойств системы покрытий на основе фторполиуретановой эмали в сравнении с системой покрытий на основе эпоксидной эмали после натуральных испытаний. Установлено, что в условиях тропического влажного климата наблюдается более высокая скорость снижения декоративных, физико-механических и защитных свойств систем рассмотренных лакокрасочных покрытий вне зависимости от химической природы эмали, чем в условиях сухого тропического климата.

Ключевые слова: лакокрасочные материалы, фторполиуретановая эмаль, атмосферостойкость, водопоглощение, климатические испытания, тропический климат

Для цитирования: Меркулова Ю.И., Куршев Е.В., Вдовин А.И., Андреева Н.П. Микроструктурные и электрохимические исследования лакокрасочных покрытий в условиях натуральных климатических испытаний тропического климата Северной Америки // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 2 (67). Ст. 11. URL: <http://www.jornal.viam.ru>. DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-120-130.

Scientific article

MICROSTRUCTURAL AND ELECTROCHEMICAL STUDIES OF PAINT COATINGS UNDER NATURAL CLIMATE TESTS OF TROPICAL CLIMATE OF NORTH AMERICA

Yu.I. Merkulova¹, E.V. Kurshev¹, A.I. Vdovin¹, N.P. Andreeva¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. The results of studies of the effect of conditions of the tropical dry and humid climate of North America on the change in the physical and mechanical properties, microstructure and electrochemical properties of a coating system based on fluoro-polyurethane enamel in comparison with a coating system based on epoxy enamel after full-scale tests are presented. It was found that in a tropical humid climate, a higher rate of fall of the decorative, physical-mechanical and protective properties of the systems of the considered paint-and-varnish coatings is observed, regardless of the chemical nature of the enamel, than in a dry tropical climate.

Keywords: paints and coatings materials, fluoropolyurethane enamel, atmospheric resistance, water absorption, climatic tests, tropical climat

For citation: Merkulova Yu.I., Kurshev E.V., Vdovin A.I., Andreeva N.P. Microstructural and electrochemical studies of paint coatings under natural climate tests of tropical climate of North America. Aviation materials and technologies, 2022, no. 2 (67), paper no. 11. Available at: <http://www.jornal.viam.ru>. DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-120-130.

Введение

Необходимым условием применения новых материалов в конструкциях и узлах изделий авиационной техники является их способность сохранять свои свойства в процессе эксплуатации. Известно, что наиболее существенное влияние на техническое состояние изделий оказывает не механический износ деталей, а процессы коррозии и старения конструкционных материалов под совместным воздействием факторов окружающей среды: температуры, влажности, солнечной радиации и др. [1–4]. В связи с этим для защиты внешней поверхности воздушного судна необходимо использовать комплексные системы защиты с применением лакокрасочных материалов и неорганических покрытий.

Влияние тропического климата на изменение свойств материалов, в том числе лакокрасочных покрытий (ЛКП), является наиболее агрессивным, что сказывается на ускорении процессов старения и разрушения материалов [5]. В условиях повышенной влажности и температуры скорость развития коррозионных процессов увеличивается [6]. Интенсивность и продолжительность воздействия солнечного излучения в условиях тропического климата вызывают ускорение фотохимической деструкции пленкообразующего, тем самым снижая декоративные и физико-механические свойства на начальном этапе старения ЛКП, а в дальнейшем приведут к потере их защитных функций [7]. Увеличение влагопроницаемости также снижает защитные свойства покрытий и, соответственно, уменьшает срок службы ЛКП.

Поэтому при эксплуатации в условиях тропического климата к ЛКП предъявляются дополнительные требования: низкое водопоглощение, высокая твердость и адгезия как в исходном состоянии, так и в условиях воздействия повышенной влажности. Кроме того, покрывной слой системы ЛКП при эксплуатации в условиях открытой атмосферы должен быть стойким к воздействию солнечного излучения и другим внешним факторам [8].

Известно, что наиболее достоверные результаты о влиянии климатических факторов на показатели работоспособности и сохраняемости свойств материалов получают при климатических испытаниях материалов в натуральных условиях [9–13]. Изучение процессов старения систем ЛКП в различных климатических условиях является весьма актуальным, особенно для лакокрасочных материалов, используемых для окраски внешних поверхностей авиационной техники.

В качестве материалов для защиты поверхностей от внешних климатических факторов лучше всего себя зарекомендовали полиуретановые ЛКП, к которым относятся также фторполиуретановые покрытия [14–16]. Влияние тропического климата на декоративные и защитные свойства фторполиуретанового покрытия рассмотрено в работе [5]. В данной работе в большей степени уделено внимание оценке влияния условий тропического сухого и влажного климата на изменение физико-механических свойств, а также исследованию микроструктуры и электрохимических свойств системы покрытий на основе фторполиуретановой эмали в сравнении с системой покрытий на основе эпоксидной эмали после натуральных испытаний в условиях тропического климата Северной Америки в течение 12 и 36 мес.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 17. «Комплексная антикоррозионная защита, упрочняющие, износостойкие защитные и теплозащитные покрытия» комплексной научной проблемы 17.7. «Лакокрасочные материалы и покрытия на полимерной основе» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»).

Материалы и методы

В качестве объектов исследований рассмотрены системы ЛКП на основе эмалей ВЭ-69 и ЭП-140, сформированные на подложке из сплава Д16-АТ, предварительно загрунтованной грунтовкой ЭП-0215 горячей сушки.

Грунтовка ЭП-0215 на основе эпоксидного олигомера, модифицированного низкомолекулярным полисульфидным эластомером, отверждается кремнийорганическим амином АСОТ-2, который представляет собой продукт гидролиза γ -аминопропилтриэтоксисилана и последующей конденсации. Грунтовка ЭП-0215 предназначена для защиты от коррозии алюминиевых сплавов и сталей.

Эмаль ЭП-140 представляет собой двухкомпонентную систему, полуфабрикат которой состоит из суспензии пигментов и наполнителей в растворе эпоксидной смолы, отверждаемой отвердителем № 2, и предназначена для окраски магниевых, алюминиевых, титановых сплавов и сталей.

Фторполиуретановая эмаль ВЭ-69 отверждается алифатическим изоцианатным отвердителем и предназначена для антикоррозионной защиты алюминиевых, магниевых сплавов и сталей, а также для защиты полимерных композиционных материалов системами ЛКП от атмосферных воздействий. Покрытия могут эксплуатироваться при температуре от -60 до $+120$ °С во всеклиматических условиях.

Для получения системы покрытий с высоким качеством поверхности (без дефектов, кратеров, потеков, вспучиваний и посторонних включений) нанесение грунтовок и фторполиуретановой эмали проводили методом пневматического распыления при рабочей вязкости, определенной по вискозиметру ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм: 13–15 с – для грунтовки ЭП-0215, 30–50 с – для эмали ЭП-140, 12–15 с – для полиуретановой эмали ВЭ-69.

Образцы испытывали при воздействии естественных климатических факторов в свободном состоянии в соответствии с требованиями ASTM G7/G7M-11, ISO 877, ISO 2810 для неметаллических материалов. Поверхность образцов ориентировали на юг под углом наклона к линии горизонта, равным 45 градусам.

В работе [5] показаны различия в условиях тропического сухого и влажного климатов Аризоны и Флориды соответственно, а также представлены подробные метеорологические данные за период экспозиции. Для данных климатических станций в соответствии с ISO 9223 установлено, что категория коррозионной агрессивности для тропического влажного климата Флориды – С3 и для пустынного (очень сухого жаркого) климата Аризоны – С2.

Микроструктурные исследования ЛКП проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 XMU в режиме вторичных электронов при увеличениях от $\times 200$ до $\times 40000$.

Подготовка образцов для микроструктурных исследований включала:

- приклеивание образцов покрытия с помощью токопроводящего углеродного скотча к держателям;
- продувку поверхности образцов сжатым воздухом при помощи безмасляного компрессора;
- ионно-плазменное травление поверхности покрытия в вакуумной установке JFC-1100 (фирма Jeol);
- металлизацию поверхностей исследуемых образцов в вакуумной установке магнетронного распыления Q150R ES (фирма Quorum Technologies).

Ионно-плазменное травление образцов с ЛКП позволяет выявлять сверхтонкую структуру при их исследовании. Вакуумная металлизация обеспечивает снятие электрических зарядов с поверхности образцов покрытия при исследовании в сканирующем электронном микроскопе.

Определение электрохимических свойств ЛКП проводили с использованием метода электрохимической импедансной спектроскопии. Измерения проводили в ячейке EL-FLAT-2 (фирма Biologic, Великобритания) с трехэлектродной схемой подключения, заполненной нейтральным раствором 3 %-ного хлорида натрия. Площадь рабочего электрода составляла 10 см², в качестве противоэлектрода использовали платиновую сетку, а также каломельный электрод сравнения, наполненный насыщенным раствором хлорида калия. Перед началом измерений образец выдерживали в электролите не менее 10 мин. Снятие спектров импеданса проводили в диапазоне частот от 0,01 до 1 МГц посредством приложения синусоидального сигнала амплитудой 1 нА. Измерения проводили на лицевой стороне образцов.

Блеск покрытий под углом 60 градусов измеряли с помощью блескомера по ГОСТ 31975–2017.

Адгезию покрытий определяли методом решетчатого надреза в соответствии с ГОСТ 15140–78.

Твердость покрытий измеряли с помощью маятникового прибора типа ТМЛ-2124 в соответствии с ГОСТ 5233–89.

Прочность при растяжении ЛКП определяли по ГОСТ 29309–92.

Результаты и обсуждение

В табл. 1 представлены результаты испытаний декоративных и физико-механических свойств систем покрытий на основе эпоксидной эмали ЭП-140 в исходном состоянии и после экспозиции во Флориде и Аризоне в естественных условиях.

Таблица 1

Декоративные и физико-механические свойства систем покрытий на основе эпоксидной эмали ЭП-140 в исходном состоянии и после экспозиции во Флориде и Аризоне в естественных условиях

Свойства	Значения свойств системы покрытия на основе эмали ЭП-140				
	в исходном состоянии	после экспозиции во Флориде в течение		после экспозиции в Аризоне в течение	
		1 года	3 лет	1 года	3 лет
Внешний вид	Покрытие ровное, гладкое, без посторонних включений, кратеры отсутствуют	Покрытие ровное, гладкое, дефекты на поверхности отсутствуют	Поверхность покрытия имеет дефекты в виде небольших трещин по всей поверхности образца	Покрытие ровное, гладкое, дефекты на поверхности отсутствуют	
Блеск под углом 60 градусов, ед. блеска	66,2	2,3	1,3	3,3	1,5
Изменение цвета ΔE	–	4,3	4,6	5,1	5,73
Твердость, отн. ед.	0,6	–			
Адгезия, балл	1	1	1	1	1
Прочность при растяжении, мм	6,6	4,8	4,5	5,8	5,9

Как видно из полученных данных, система покрытий на основе эмали ЭП-140 обладает хорошими физико-механическими характеристиками, адгезией к алюминиевому сплаву 1 балл и требуемым внешним видом в исходном состоянии. При этом твердость покрытия составляет 0,6 отн. ед., что, в свою очередь, свидетельствует о высокой степени сшивки полимерной пленки. Из результатов исследований видно, что, чем больше срок экспозиции образцов с покрытием эмалью ЭП-140, тем сильнее выражены изменения

блеска и цвета покрытия (падение блеска покрытия $>90\%$). При этом наибольшее снижение прочности при растяжении наблюдается для покрытия эмалью ЭП-140 после выдержки в условиях тропического влажного климата Флориды ($>30\%$ от исходного значения). По-видимому, это связано с тем, что в условиях климата Флориды помимо высоких значений среднегодовой температуры воздуха наблюдаются высокие значения среднегодовой влажности воздуха и суммарного солнечного излучения (~ 6500 мДж/м²) [5], что оказывает влияние на изменения в структуре полимерной пленки, увеличение скорости диффузии влаги за счет образования дефектов на поверхности покрытия и, как следствие, снижение свойств покрытия. Данное предположение подтверждено результатами макро- и микроструктурных исследований поверхности образцов с системой покрытий на основе эмали ЭП-140 методом сканирующей электронной микроскопии, которые представлены на рис. 1–4.

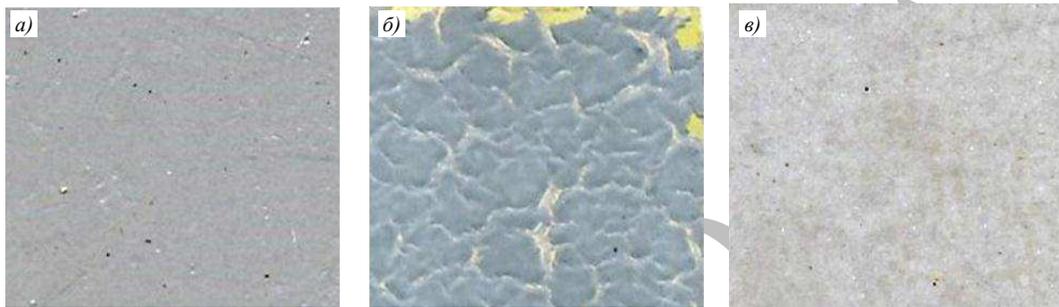


Рис. 1. Макроструктура ($\times 10$) поверхности образца системы покрытий на основе эмали ЭП-140 в исходном состоянии (а) и после экспозиции в течение 3 лет в условиях климата Флориды (б) и Аризоны (в)

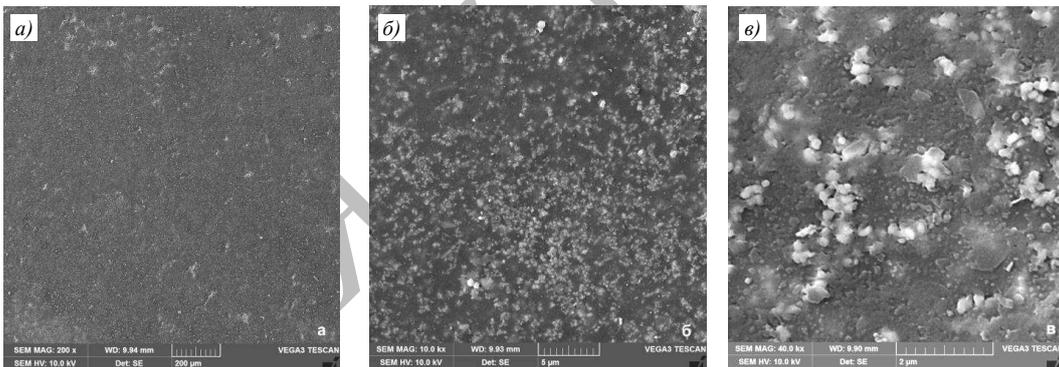


Рис. 2. Микроструктура (а – $\times 200$; б – $\times 10000$; в – $\times 40000$) поверхности образца системы покрытий на основе эмали ЭП-140 в исходном состоянии

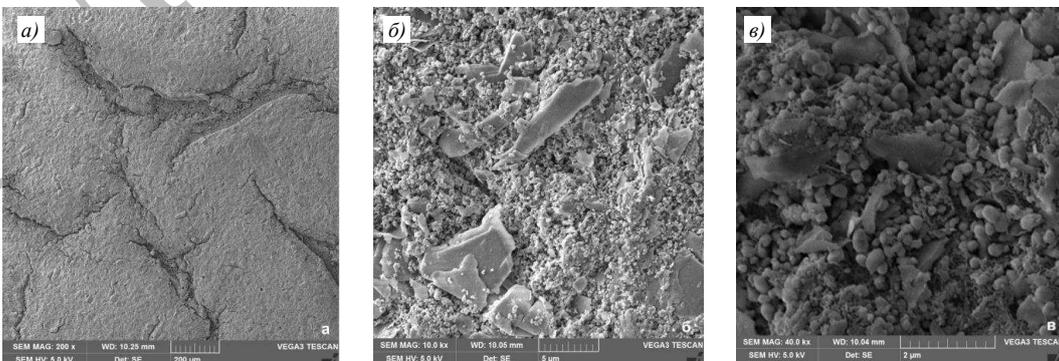


Рис. 3. Микроструктура (а – $\times 200$; б – $\times 10000$; в – $\times 40000$) поверхности образца системы покрытий на основе эмали ЭП-140 после экспозиции в условиях тропического влажного климата Флориды в течение 3 лет

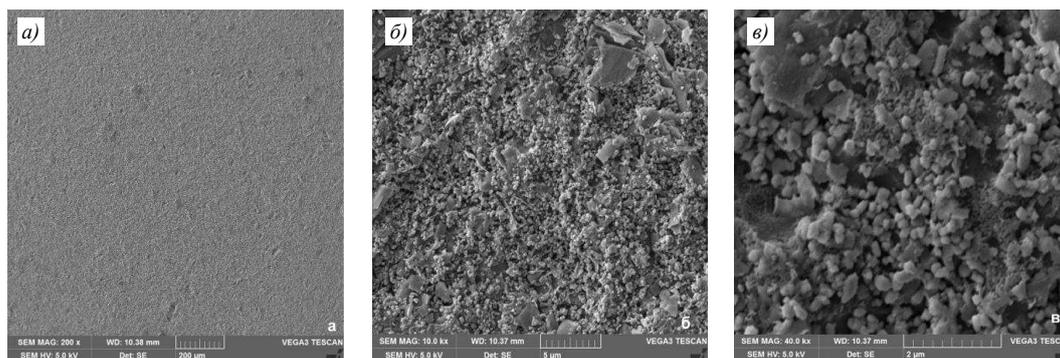


Рис. 4. Микроструктура (*a* – $\times 200$; *b* – $\times 10000$; *v* – $\times 40000$) поверхности образца системы покрытий на основе эмали ЭП-140 после экспозиции в условиях тропического сухого климата Аризоны в течение 3 лет

Видно, что после экспозиции в условиях климата Флориды в течение 3 лет микрофазовая структура поверхности образца системы покрытий на основе эмали ЭП-140 рыхлая и покрыта сеткой крупных и глубоких трещин по сравнению с микрофазовой структурой поверхности образца в исходном состоянии. Возможно, это связано с нарушением когезионного взаимодействия внешнего слоя покрытия вследствие влияния совокупности факторов, а именно – высокой влажности, температуры окружающей среды и солнечного излучения. Микроструктура поверхности образца системы покрытий на основе эмали ЭП-140 после экспозиции в условиях климата Аризоны более гладкая по сравнению с микроструктурой поверхности образца после экспозиции во Флориде. При этом видно, что в случае экспозиции образца в условиях климата Аризоны микрофазовая структура поверхности дефектна, однако отсутствует образование сетки трещин и эрозии покрытия до слоя грунтовки горячей сушки.

В табл. 2 представлены результаты испытаний декоративных и физико-механических свойств систем покрытий на основе эпоксидной эмали ВЭ-69 в исходном состоянии и после экспозиции во Флориде и Аризоне в естественных условиях.

Таблица 2

Декоративные и физико-механические свойства систем покрытий на основе эпоксидной эмали ВЭ-69 в исходном состоянии и после экспозиции во Флориде и Аризоне в естественных условиях

Свойства	Значения свойств системы покрытия на основе эмали ВЭ-69				
	в исходном состоянии	после экспозиции во Флориде в течение		после экспозиции в Аризоне в течение	
		1 года	3 лет	1 года	3 лет
Внешний вид	Покрытие ровное, гладкое, без посторонних включений, кратеры отсутствуют	Покрытие ровное, гладкое, дефекты на поверхности отсутствуют		Покрытие ровное, гладкое, дефекты на поверхности отсутствуют	
Блеск под углом 60 градусов, ед. блеска	3,3	2,9	1,7	3,2	2,8
Изменение цвета ΔE	–	0,4	0,75	0,3	0,6
Твердость, отн. ед.	0,6	–			
Адгезия, балл	1	1	1	1	1
Прочность при растяжении, мм	6,8	6,2	6,0	6,3	6,1

Как видно из данных табл. 2, покрытие эмали ВЭ-69 обладает высокими физико-механическими свойствами и адгезией к субстрату не более 1 балла. После экспозиции в условиях тропического сухого климата и тропического влажного климата США падение блеска составляет не более 50 %, изменение цвета покрытия небольшое, снижение прочности при растяжении не более 15 %. При этом, как и в случае с системой покрытия

на основе эмали ЭП-140, наибольшее снижение декоративных свойств и прочности при растяжении наблюдается после экспозиции в условиях климата Флориды. Следует отметить, что защитные свойства покрытий, эксплуатируемых в условиях тропического климата, будут определяться влагонепроницаемостью полимерной пленки.

Необходимо также отметить, что водопоглощение пленки эмали ВЭ-69 в 2 раза меньше водопоглощения полимерной пленки эмали ЭП-140 [15, 16], что оказывает влияние на стойкость покрытия к деградации под влиянием проникновения влаги воздуха при повышенной температуре в условиях тропического влажного климата, т. е. стойкость покрытий, эксплуатируемых в условиях тропического влажного климата, будет в большей степени определяться показателями влаго- и водонепроницаемости полимерной пленки.

Результаты макро- и микроструктурных исследований поверхности образцов системы покрытий на основе эмали ВЭ-69 представлены на рис. 5–8.

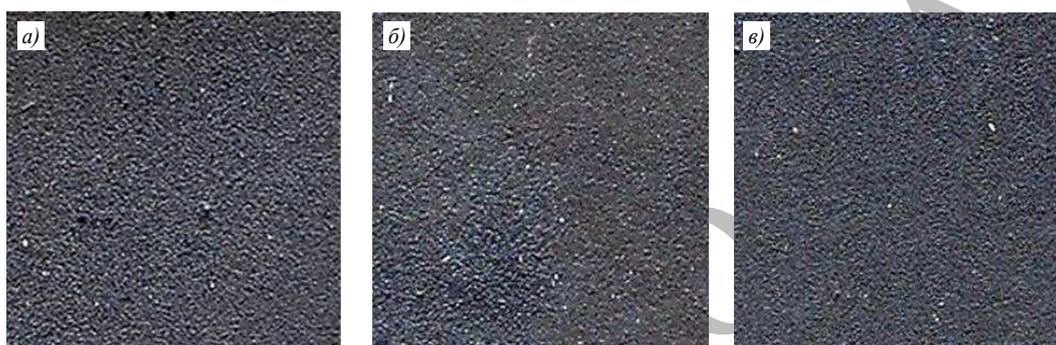


Рис. 5. Макроструктура ($\times 10$) поверхности образца системы покрытий на основе эмали ВЭ-69 в исходном состоянии (а) и после экспозиции в течение 3 лет в условиях климата Флориды (б) и Аризоны (в)

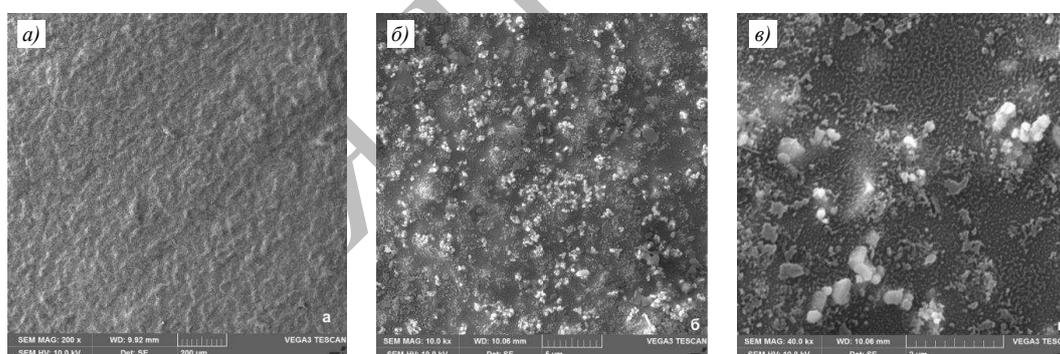


Рис. 6. Микроструктура (а – $\times 200$; б – $\times 10000$; в – $\times 40000$) поверхности образца системы покрытий на основе эмали ВЭ-69 в исходном состоянии

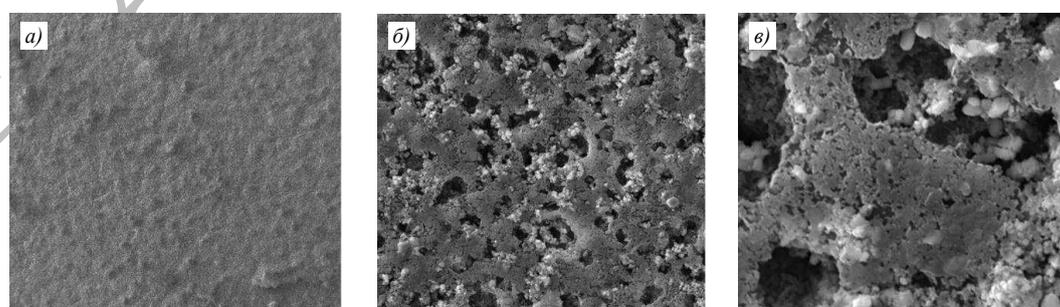


Рис. 7. Микроструктура (а – $\times 200$; б – $\times 10000$; в – $\times 40000$) поверхности образца системы покрытий на основе эмали ВЭ-69 после экспозиции в условиях тропического влажного климата Флориды в течение 3 лет

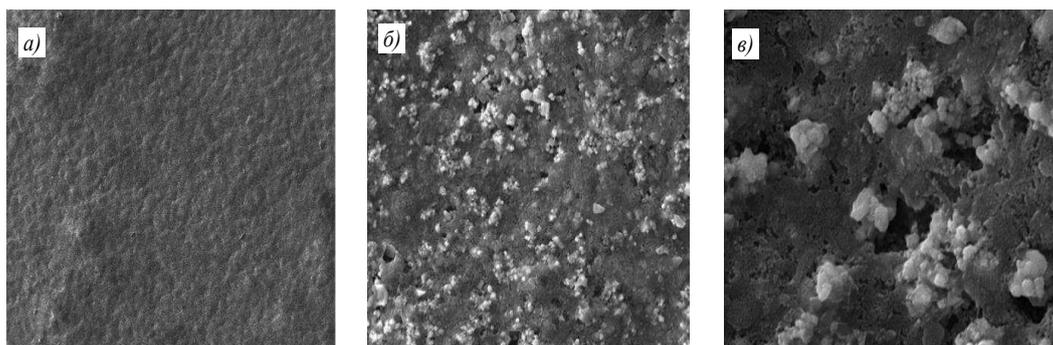


Рис. 8. Микроструктура (*a* – $\times 200$; *b* – $\times 10000$; *в* – $\times 40000$) поверхности образца системы покрытий на основе эмали ВЭ-69 после экспозиции в условиях тропического влажного климата Аризоны в течение 3 лет

Видно, что после экспозиции в условиях климата Флориды в течение 3 лет в микрофазовой структуре поверхности образца системы покрытий на основе эмали ВЭ-69 присутствуют локальные области с малым межмолекулярным взаимодействием по сравнению с микрофазовой структурой поверхности образца в исходном состоянии. При этом микроструктура поверхности образца наиболее дефектна после экспозиции в условиях климата Флориды по сравнению со структурой после экспозиции в условиях климата Аризоны, что также связано с влиянием одновременно высокой влажности, температуры и солнечного излучения.

Для исследования защитных свойств вышеприведенных систем покрытий использовали метод электрохимической импедансной спектроскопии. Зависимость модуля импеданса от частоты приложенного тока для систем покрытий на основе эмалей ЭП-140 и ВЭ-69 в исходном состоянии и после экспозиции в натуральных условиях тропического климата США представлены в табл. 3 и 4. Величиной, используемой при характеристике изоляционных свойств ЛКП, является величина модуля импеданса при частоте 0,01 Гц.

Таблица 3

Величина модуля импеданса при частоте 0,01 Гц для системы покрытий на основе эмали ЭП-140 в исходном состоянии и после экспозиции во Флориде и Аризоне в естественных условиях

Показатель	Значения показателя системы покрытия на основе эмали ЭП-140				
	в исходном состоянии	после экспозиции во Флориде в течение		после экспозиции в Аризоне в течение	
		1 года	3 лет	1 года	3 лет
$ Z _{f=0,01}, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$2,36 \cdot 10^9$	$1,91 \cdot 10^8$	$7,52 \cdot 10^7$	$2,12 \cdot 10^8$	$2,03 \cdot 10^8$

Таблица 4

Величина модуля импеданса при частоте 0,01 Гц для системы покрытий на основе эмали ВЭ-69 в исходном состоянии и после экспозиции во Флориде и Аризоне в естественных условиях

Показатель	Значения показателя системы покрытия на основе эмали ВЭ-69				
	в исходном состоянии	после экспозиции во Флориде в течение		после экспозиции в Аризоне в течение	
		1 года	3 лет	1 года	3 лет
$ Z _{f=0,01}, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$5,50 \cdot 10^9$	$5,15 \cdot 10^9$	$4,87 \cdot 10^9$	$5,25 \cdot 10^9$	$5,06 \cdot 10^9$

Из представленных результатов видно, что значения модуля импеданса при частоте 0,01 Гц системы покрытий на основе эмали ЭП-140 меньше, чем у системы покрытий на основе эмали ВЭ-69 в исходном состоянии, практически в 2,3 раза. При этом

наибольшее снижение значений модуля импеданса наблюдается у системы покрытий на основе эмали ЭП-140 после экспозиции в условиях климата Флориды в течение 3 лет, что коррелирует с данными по изменению декоративных и физико-механических свойств, представленных в табл. 1, а также с данными макро- и микроструктурных исследований (рис. 1–4).

Что касается модуля импеданса при частоте 0,01 Гц для системы покрытий на основе эмали ВЭ-69, то явных отличий в изменении изоляционных свойств в представленных климатических зонах не замечено. При этом, так же как и в случае с покрытием эмали ЭП-140, наибольшее снижение значений модуля импеданса покрытия эмали ВЭ-69 наблюдается после экспозиции в условиях тропического влажного климата и составляет 11,45 %, тогда как в условиях тропического сухого климата 8 %.

Необходимо отметить, что после экспозиции представленных образцов систем ЛКП в условиях тропического климата США коррозионных разрушений на образцах не обнаружено.

Заключения

В результате проведенных исследований установлено, что в условиях тропического влажного климата Флориды наблюдается более высокая скорость снижения декоративных, физико-механических и защитных свойств систем рассмотренных ЛКП вне зависимости от химической природы эмали, чем в условиях сухого тропического климата Аризоны.

Характер структурных изменений покрывного слоя ЛКП в процессе экспозиции зависит от химической природы эмали. Результаты климатических испытаний и анализ данных по изменению свойств ЛКП после экспозиции показали, что покрытие на основе эмали ВЭ-69 проявляет высокую стойкость к воздействию климатических факторов, в том числе в условиях наиболее агрессивного тропического влажного климата.

Исследование с помощью метода электрохимической импедансной спектроскопии показало значительно более высокие изоляционные свойства системы покрытий на основе эмали ВЭ-69, в сравнении с системой покрытий на основе эмали ЭП-140, уже в исходном состоянии, которые сохраняются в течение всей экспозиции в условиях тропического климата.

Используемые в данной работе методы исследования – оценка микроструктуры и модуля импеданса – могут использоваться для предварительной оценки покрытия с точки зрения его возможной эксплуатации в условиях тропического, в том числе влажного, климата.

Список источников

1. Каблов Е.Н., Петрова А.П., Нарский А.Р. Г.В. Акимов – создатель отечественной науки о коррозии // История науки и техники. 2009. № 11. С. 12–15.
2. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 2 (35). С. 76–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87.
3. Каблов Е.Н., Каримова С.А., Семенова Л.В. Коррозионная активность углепластиков и защита металлических силовых конструкций в контакте с углепластиком // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 12. С. 1–7.
4. Каблов Е.Н., Семенова Л.В., Еськов А.А., Лебедева Т.А. Комплексные системы лакокрасочных покрытий для защиты металлических полимерных композиционных материалов, а также их контактных соединений от воздействия агрессивных факторов // Лакокрасочные материалы и их применение. 2016. № 6. С. 32–35.
5. Андреева Н.П., Павлов М.Р., Николаев Е.В., Славин А.В. Влияние климатических факторов тропического и умеренного климата на свойства лакокрасочных покрытий на уретановой основе // Лакокрасочные материалы и их применение. 2018. № 4. С. 24–28.

6. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М., Панин С.В. Коррозионная агрессивность при-морской атмосферы. Ч. 1. Факторы влияния (обзор) // Коррозия: материалы, защита. 2013. № 12. С. 6–18.
7. Павлов А.В., Андреева Н.П., Павлов М.Р., Меркулова Ю.И. Климатические испытания лакокрасочного покрытия на основе фторопласта и особенности его деструкции // Труды ВИАМ. 2019. № 5 (77). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 19.07.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-103-110.
8. Чеботаревский В.В., Кондрашов Э.К. Технология лакокрасочных покрытий в машиностроении. М.: Машиностроение, 1978. 295 с.
9. Гладких А.В., Курс И.С., Курс М.Г. Анализ данных натуральных климатических испытаний, совмещенных с приложением эксплуатационных факторов, неметаллических материалов (обзор) // Труды ВИАМ. 2018. № 10 (70). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 19.07.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-10-74-82.
10. Лаптев А.Б., Павлов М.Р., Новиков А.А., Славин А.В. Современные тенденции развития испытаний материалов на стойкость к климатическим факторам (обзор). Часть 1. Испытания новых материалов // Труды ВИАМ. 2021. № 1 (95). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 19.07.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-1-114-122.
11. Лаптев А.Б., Павлов М.Р., Новиков А.А., Славин А.В. Современные тенденции развития испытаний материалов на стойкость к климатическим факторам (обзор). Часть 2. Основные тенденции // Труды ВИАМ. 2021. № 2 (96). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 19.07.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-2-99-108.
12. Deflorian F., Rossi S., Fedel M. Organic coatings degradation: Comparison between natural and artificial weathering // Corrosion Science. 2008. No. 50. P. 2360–2366. DOI: 10.1016/j.corsci.2008.06.009.
13. Семенова Л.В., Новикова Т.А., Нефедов Н.И. Климатическая стойкость и старение лакокрасочного покрытия // Авиационные материалы и технологии. 2014. № S3. С. 31–34. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s3-31-34.
14. Железняк В.Г. Современные лакокрасочные материалы для применения в изделиях авиационной техники // Труды ВИАМ. 2019. № 5 (77). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.07.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-62-67.
15. Чеботаревский В.В., Еселев А.Д., Смирнова Л.И., Габитов И.З. Новые эпоксидно-полиамидные грунты и эмали // Лакокрасочные материалы и их применение. 1970. № 3. С. 22–25.
16. Кондрашов Э.К. Лакокрасочные материалы и покрытия на их основе в машиностроении. М.: Пэйнт-Медиа, 2021. 256 с.

References

1. Kablov E.N., Petrova A.P., Narsky A.R. G.V. Akimov is the creator of Russian Corrosion. *Istoriya nauki i tekhniki*, 2009, no. 11, pp. 12–15.
2. Kablov E.N., Startsev O.V., Medvedev I.M. Review of international experience on corrosion and corrosion protection. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 2 (35), pp. 76–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87.
3. Kablov E.N., Karimova S.A., Semenova L.V. The corrosion activity of carbon fiber and the protection of metal power structures in contact with carbon fiber. *Korroziya: materialy, zashchita*, 2011, no. 12, pp. 1–7.
4. Kablov E.N., Semenova L.V., Eskov A.A., Lebedeva T.A. Complex systems of paints and varnishes to protect metal polymer composite materials, as well as their contact compounds from the effects of aggressive factors. *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye*, 2016, no. 6, pp. 32–35.
5. Andreeva N.P., Pavlov M.R., Nikolaev E.V., Slavin A.V. The influence of the climatic factors of tropical and moderate climate on the properties of varnishes on urethane basis. *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye*, 2018, no. 4, pp. 24–28.
6. Kablov E.N., Startsev O.V., Medvedev I.M., Panin S.V. The corrosion aggressiveness of the coastal atmosphere. Part 1. Factors of influence (review). *Korroziya: materialy, zashchita*, 2013, no. 12, pp. 6–18.

7. Pavlov A.V., Andreeva N.P., Pavlov M.R., Merkulova Yu.I. Climatic tests of paint coating based on fluoroplastic and features of its destruction. Trudy VIAM, 2019, no. 5, paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 19, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-103-110.
8. Chebotarevsky V.V., Kondrashov E.K. Technology of paintwork in mechanical engineering. Moscow: Mashinostroyeniye, 1978, 295 p.
9. Gladkikh A.V., Kurs I.S., Kurs M.G. Analysis of the data of full-scale climatic tests combined with the application of operational factors of nonmetallic materials (review). Trudy VIAM, 2018, no. 10 (70), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 19, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-10-74-82.
10. Laptev A.B., Pavlov M.R., Novikov A.A., Slavin A.V. Current trends in the development of testing materials for resistance to climate factors (review). Part 1. Testing of new materials. Trudy VIAM, 2021, no. 1 (95), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 19, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-1-114-122.
11. Laptev A.B., Pavlov M.R., Novikov A.A., Slavin A.V. Current trends in the development of testing materials for resistance to climatic factors (review). Part 2. Main trends. Trudy VIAM, 2021, no. 2 (96), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 19, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-2-99-108.
12. Deflorian F., Rossi S., Fedel M. Organic Coatings Degradation: Comparison Between Natural and Artificial Weathering. Corrosion Science, 2008, no. 50, pp. 2360–2366. Doi: 10.1016/J.Corsci.2008.06.009.
13. Semenova L.V., Novikova T.A., Nefedov N.I. Climatic stability and ageing paint coating. Aviacionnye materialy i tehnologii, 2014, no. S3, pp. 31–34. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-s3-31-34.
14. Zheleznyak V.G. Modern paint and varnish materials for use in aviation equipment products. Trudy VIAM, 2019, no. 5 (77), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 7, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-62-67.
15. Chebotarevsky V.V., Eselev A.D., Smirnova L.I., Gabitov I.Z. New epoxy-polyamide soils and enamel. Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye, 1970, no. 3, pp. 22–25.
16. Kondrashov E.K. Paints and varnishes materials and coatings based on them in mechanical engineering. Moscow: Paint-Media, 2021, 256 p.

Информация об авторах

Меркулова Юлия Исламовна, заместитель начальника лаборатории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Куршев Евгений Васильевич, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Вдовин Александр Ильич, инженер 2 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Андреева Наталья Петровна, старший научный сотрудник, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Yulia I. Merkulova, Deputy Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Evgeny V. Kurshev, First Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Alexander I. Vdovin, Second Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Natalia P. Andreeva, Senior Researcher, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 29.07.2021; одобрена и принята к публикации после рецензирования 02.08.2021.

The article was submitted 29.07.2021; approved and accepted for publication after reviewing 02.08.2021.

Научная статья

УДК 536.24

DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-131-140

К ВЫБОРУ ОПТИМАЛЬНОЙ ТОЛЩИНЫ ОБРАЗЦА УГЛЕПЛАСТИКА ПРИ ИЗМЕРЕНИЯХ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ

Д.Я. Баринов¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Рассмотрены физическая и математическая модели теплопереноса при проведении измерения теплопроводности углепластика методом лазерной вспышки. Исследование проводилось для различных конфигураций образца с соотношением толщины к характерному размеру от 0,1 до 0,4. Установлено, что при увеличении толщины образца температурное поле на его тыльной поверхности принимает более равномерный вид, и снижается разность максимальной и минимальной температуры поверхности. Наряду с этим нелинейно увеличивается время считывания сигнала, ведущее к увеличению длительности проведения измерения и накоплению шумов.

Ключевые слова: углепластик, теплофизические характеристики, теплопроводность, теплоемкость, метод лазерной вспышки, математическое моделирование, теплоперенос

Для цитирования: Баринов Д.Я. К выбору оптимальной толщины образца углепластика при измерениях теплопроводности импульсным методом // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 2 (67). Ст. 12. URL: <http://www.journal.viam.ru>. DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-131-140.

Scientific article

ABOUT SELECTION OF OPTIMAL THICKNESS OF THE CARBON SAMPLE FOR THERMAL CONDUCTIVITY MEASUREMENTS USING LASER FLASH METHOD

D.Ya. Barinov¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. Considers the physical and mathematical models of heat transfer when measuring the thermal conductivity of CFRP by the laser flash method. The study was carried out for various configurations of the sample with a ratio of thickness to characteristic size from 0.1 to 0.4. It was found that with an increase in the thickness of the sample, the temperature field on the rear surface of the sample takes on a more uniform form and the difference between the maximum and minimum surface temperatures decreases. Along with this, the signal readout time increases nonlinearly, leading to an increase in the duration of the measurement and the accumulation of noise.

Keywords: carbon, thermophysical characteristics, thermal conductivity, heat capacity, laser flash method, mathematical modeling, heat transfer

For citation: Barinov D.Ya. About selection of optimal thickness of the carbon sample for thermal conductivity measurements using laser flash method. Aviation materials and technologies, 2022, no. 2 (67), paper no. 12. Available at: <http://www.journal.viam.ru>. DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-131-140.

Введение

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) находят широкое применение в различных областях машиностроения: авиационной и ракетно-космической отраслях, судостроении, автомобильной и многих других отраслях промышленности [1]. Они отличаются высокими механическими характеристиками наряду с низкой плотностью, что позволяет им успешно конкурировать с алюминиевыми и титановыми сплавами при создании элементов конструкции [2].

Современные ПКМ, как правило, являются двухфазными системами, состоящими из армирующего наполнителя (на основе тканей, жгутов, рубленых волокон, дисперсных частиц и др.) и полимерного связующего (эпоксидного, фенольного, полиэфирного и др.). В настоящее время предприятиями создано большое количество ПКМ различных классов: углепластики, стеклопластики, боропластики, органопластики и многие другие [3, 4]. Они отличаются как типами применяемых связующего и армирующего наполнителя, так и видом плетения (одно-, двух- и трехмерное) и ориентацией армирующего наполнителя. Существуют гибридные ПКМ, состоящие из различных типов материалов – например, стеклоуглепластики [5]. Перспективным является изготовление слоистых металлополимерных композиционных материалов [6].

При изготовлении деталей и элементов конструкции необходимо проводить расчетно-экспериментальное определение функциональных характеристик изделия при его интеграции в конструкцию [7]. Нередко применяются методы численных расчетов и компьютерное моделирование [8–10]. Расчет упруго-прочностных свойств и теплового состояния невозможен без правильного определения теплофизических и физико-механических свойств материала. В настоящее время отечественной и зарубежной промышленностью выпускается большое количество лабораторного оборудования, позволяющего проводить исследования характеристик различных материалов с высокой точностью [11].

Основными теплофизическими характеристиками, определяющими параметры процессов теплопереноса, являются теплопроводность, удельная теплоемкость и плотность [12]. Удельная теплоемкость характеризует количество теплоты, необходимой для изменения температуры единицы массы материала на некоторую величину. При ее измерении ключевым параметром образца является его масса, которая не зависит от микроструктуры и геометрической формы образца. Плотность – это функция массы образца и его объема, который, в свою очередь, зависит от микроструктуры. Современные методы исследований позволяют достаточно точно определять объем образца – например, методами обмера, гидростатического взвешивания или газовой пикнометрии.

Теплопроводность материала – это комплексная характеристика, зависящая от ряда факторов, таких как температура, давление, плотность материала, его микроструктура и пористость. Для порошкообразных материалов дополнительными важными параметрами являются размер частиц и плотность их упаковки, а для ПКМ – тип плетения ткани, схема армирования и содержание связующего.

Цель данной работы – выявление оптимальных размеров образцов для измерения теплопроводности путем математического моделирования теплопереноса в материале при проведении измерений.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 2.2. «Квалификация и исследования материалов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [13].

Материалы и методы

В качестве объекта исследования выбран углепластик на основе равнопрочной углеродной ткани и эпоксидного связующего. Для рассматриваемого класса ПКМ

широкое распространение среди методов исследования теплопроводности получил нестационарный импульсный метод. Метод является абсолютным, не требующим калибровки, однако накладывает определенные требования к подготовке образцов для исследований. Так, в идеальном случае образцы должны представлять собой тонкие диски с низкими шероховатостью поверхности и отклонением от плоскопараллельности фронтальной и тыльной поверхностей.

При измерениях методом вспышки теплопроводность определяется расчетным путем согласно выражению

$$\lambda = a \cdot c_p \cdot \rho,$$

где a – температуропроводность, $\text{м}^2/\text{с}$; c_p – удельная теплоемкость, $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$; ρ – плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$.

При этом требуются измерения теплоемкости, плотности и температуропроводности на трех приборах. Теплоемкость рассматриваемого материала измеряли на дифференциальном сканирующем калориметре DSC204F1 фирмы Netzsch по методике из ГОСТ Р 56754–2015 [14]. Для проведения измерений использовали алюминиевые тигли объемом 25 мкл с крышкой, в которой для обеспечения газообмена с измерительной ячейкой с помощью иглы сделано отверстие. Нагрев осуществляли со скоростью 5 К/мин в среде аргона, продуваемого через измерительную ячейку с расходом 50 мл/мин. Для обеспечения оптимального контакта образца с дном тигля использовали уплотненный порошок оксида алюминия. Суть метода состоит в линейном нагреве двух тиглей: пустого и с исследуемым образцом, и регистрации разности их температур с помощью дифференциальной термопары. По результатам судят о тепловых процессах, происходящих в образце. При сравнении полученной зависимости с соответствующей кривой после измерения стандартного вещества (сапфир, корунд) методом отношения определяли теплоемкость. Следует отметить, что при возникновении фазовых переходов, превращении или иных процессах в материале определить теплоемкость не представляется возможным. Предварительно проведена калибровка прибора по чувствительности и температуре, для чего применяли стандартные вещества, такие как In, Sn, Bi, Zn.

Для измерения температуропроводности импульсным методом использовали прибор LFA457 фирмы Netzsch. Испытания проводили по методике из ГОСТ Р 57943–2017 [15, 16]. В процессе измерения установленный в прободержателе образец с помощью печи нагревали до заданной температуры. После того как температура стабилизируется и установятся изотермические условия, происходит выстрел импульсного лазера длительностью 0,3 мс. Энергия лазера поглощается фронтальной (нижней) поверхностью образца. Изменение температуры от времени тыльной (верхней) поверхности образца считывается с помощью бесконтактного датчика, расположенного в верхней части прибора. Обработку полученного сигнала осуществляли с помощью ряда математических моделей, в результате чего определяли температуропроводность материала. Перед проведением измерений на поверхность образца наносили покрытие в виде тонкого (толщиной ~5 мкм) слоя графита. Это необходимо для создания требуемых оптических свойств поверхности, обеспечения проведения эксперимента, полного поглощения энергии лазера поверхностью и снижения погрешности измерений [17].

Плотность материала определяли методом обмера и взвешивания по методике из ГОСТ 15139–69, суть которой состоит в измерении размеров образца и его массы [18]. В идеальном случае используют образец в виде плоского тонкого диска, тогда рассматриваемый материал можно считать анизотропным. При этом его теплофизические свойства в направлениях основы и утка одинаковы. Предполагается, что связующее полностью заполняет межволоконное пространство, а объемное содержание пор в материале незначительно.

В основе математической модели теплопереноса в образце используется нестационарное нелинейное уравнение теплопроводности с начальными и граничными условиями. Общее математическое выражение для описания задачи имеет вид

$$\rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial \tau} = \text{div} (\lambda \cdot \text{grad} T),$$

где ρ – плотность, кг/м³; c_p – удельная теплоемкость, Дж/(кг·К); λ – теплопроводность, Вт/(м·К); T – температура, К; τ – время считывания, с.

В связи с тем, что в приборе лазерной вспышки нельзя исследовать образцы при температурах больше начала деструкции, считается, что фазовых превращений в материале не происходит. В начальный момент времени материал имеет постоянную температуру.

Граничными условиями в данной постановке задачи являются радиационный теплообмен с окружающей средой и подводимый тепловой поток на фронтальной поверхности образца, который может выражаться как приведенный к поверхности снаружи тепловой поток или как линейный источник энергии. В таком случае граничные условия имеют вид

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial n} = q_s,$$

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial n} = \sigma \cdot \varepsilon (T_F^4 - T^4),$$

где q_s – приведенный к поверхности тепловой поток, Вт/м²; ε – интегральная степень черноты поверхности; $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$ – постоянная Стефана–Больцмана, Вт/(м² · К⁴); n – вектор внешней нормали к поверхности; T_F – температура окружающей среды, К.

За температуру окружающей среды целесообразно принимать температуру, установившуюся в измерительной ячейке в области расположения образца. При проведении измерений эта температура варьируется в соответствии с требованиями эксперимента, однако непосредственно считывание сигнала происходит после установления изотермических условий при заданной фоновой температуре.

Перед проведением измерений на поверхность образца наносили графитовое покрытие. В таком случае можно пренебречь возникающими микронеровностями на поверхности образца, шероховатостью нанесенного слоя графита (образовавшейся в процессе его осаждения) и принять значение интегральной степени черноты в диапазоне 0,95–0,98.

Математическое моделирование проводили в программном комплексе Comsol Multiphysics [19], который позволяет решать мультифизические задачи различного класса в одно-, двух- или трехмерной постановке.

Для моделирования теплопереноса в образце при его испытаниях целесообразно рассматривать двухмерную постановку задачи. Это связано с тем, что толщина образца значительно меньше его характерного размера, кроме того, как правило, образцы являются симметричными или осесимметричными. Геометрическая модель и конечно-элементное представление рассматриваемой задачи приведены на рис. 1. Для построения конечно-элементной сетки использованы 1310 треугольных трехузловых линейных конечных элементов (количество узлов составило 2741). Следует отметить, что для закрепления образца используются прободержатели различной конструкции, затеняющие область фронтальной поверхности образца. В наиболее неблагоприятном случае такое затенение имеет периферийный (кольцеобразный) характер. Поэтому в зависимости от конструкции прободержателя необходимо подобрать набор линз для оптической

системы, фокусирующей луч лазера, таким образом, чтобы максимально освещать поверхность образца, не задевая при этом прободержатель.

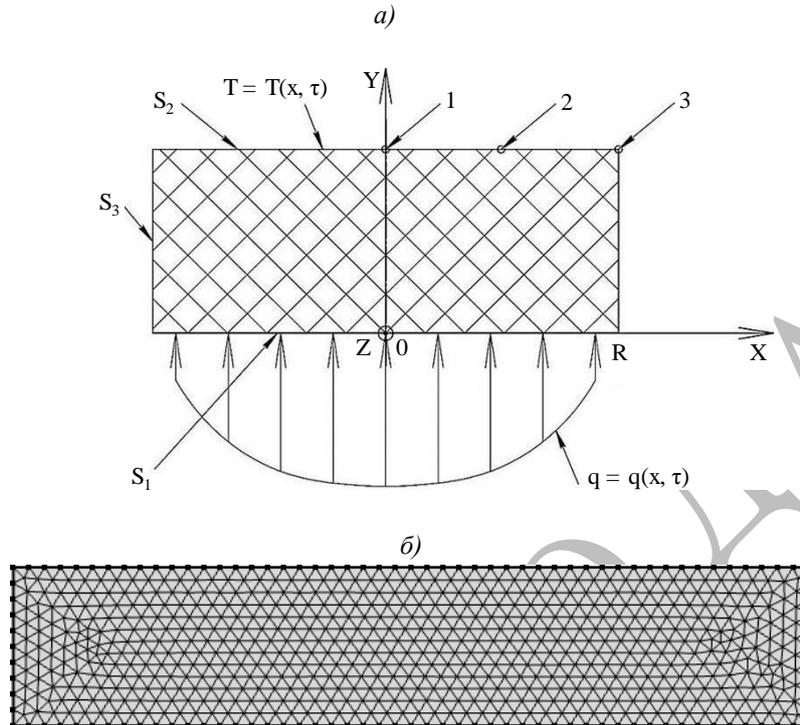


Рис. 1. Схема рассматриваемой задачи (а) и представление конечно-элементного разбиения области (б)

Результаты и обсуждение

Для выявления оптимальной толщины образца необходимо провести варьирование толщины и характерного размера образца. Исключая геометрически подобные конфигурации образца, в которых теплоперенос происходит одинаково (с учетом сделанных ранее допущений), остановимся на одном характерном размере и нескольких значениях толщины. Целесообразно ввести некоторый параметр образца r , являющийся отношением толщины образца к его характерному размеру:

$$r = \frac{h}{L},$$

где L – характерный размер образца, м; h – толщина образца, м.

Остановимся на следующем наборе значений параметра r : 0,1; 0,2; 0,3; 0,4. Меньшие и большие значения рассматривать нецелесообразно в связи с тем, что температурное поле становится либо практически одномерным, либо значительно искривленным.

Моделирование проводили для случая импульсного нагрева фронтальной поверхности образца, при этом имели место теплоперенос внутри материала и радиационный теплообмен всех поверхностей образца с окружающей средой. Перед подачей импульса образец выдерживали в изотермических условиях в течение 1000 мс, после чего фронтальную поверхность облучали тепловым потоком, задаваемым в виде прямоугольного импульса длительностью 0,5 мс. Теплофизические свойства исследуемого материала, используемые при проведении моделирования, при температуре 20 °С:

Теплопроводность (X/Y/Z), Вт/(м·К)	2/0,4/2
Удельная теплоемкость, Дж/(кг·К)	900
Плотность, кг/м ³	1500

Значения теплопроводности приведены с учетом анизотропии по направлениям, указанным на рис. 1. При моделировании принимался наиболее распространенный при проведении экспериментальных исследований характерный размер образца, равный 10 мм.

Зависимости температур в точках 1, 2 и 3 тыльной поверхности образца (рис. 1) приведены на рис. 2. Можно заметить характерную для импульсного метода форму подъема температуры. Для удобства анализа полученных зависимостей проведено нормирование температуры по наибольшему значению для случая $r = 0,1$. Значения времени считывания, при которых температуры в центральной области образца достигают своего максимального значения, для случаев $r = 0,1-0,4$ составляют соответственно 3480, 11900, 23800 и 41900 мс. Это время нелинейно увеличивается при увеличении значения r .

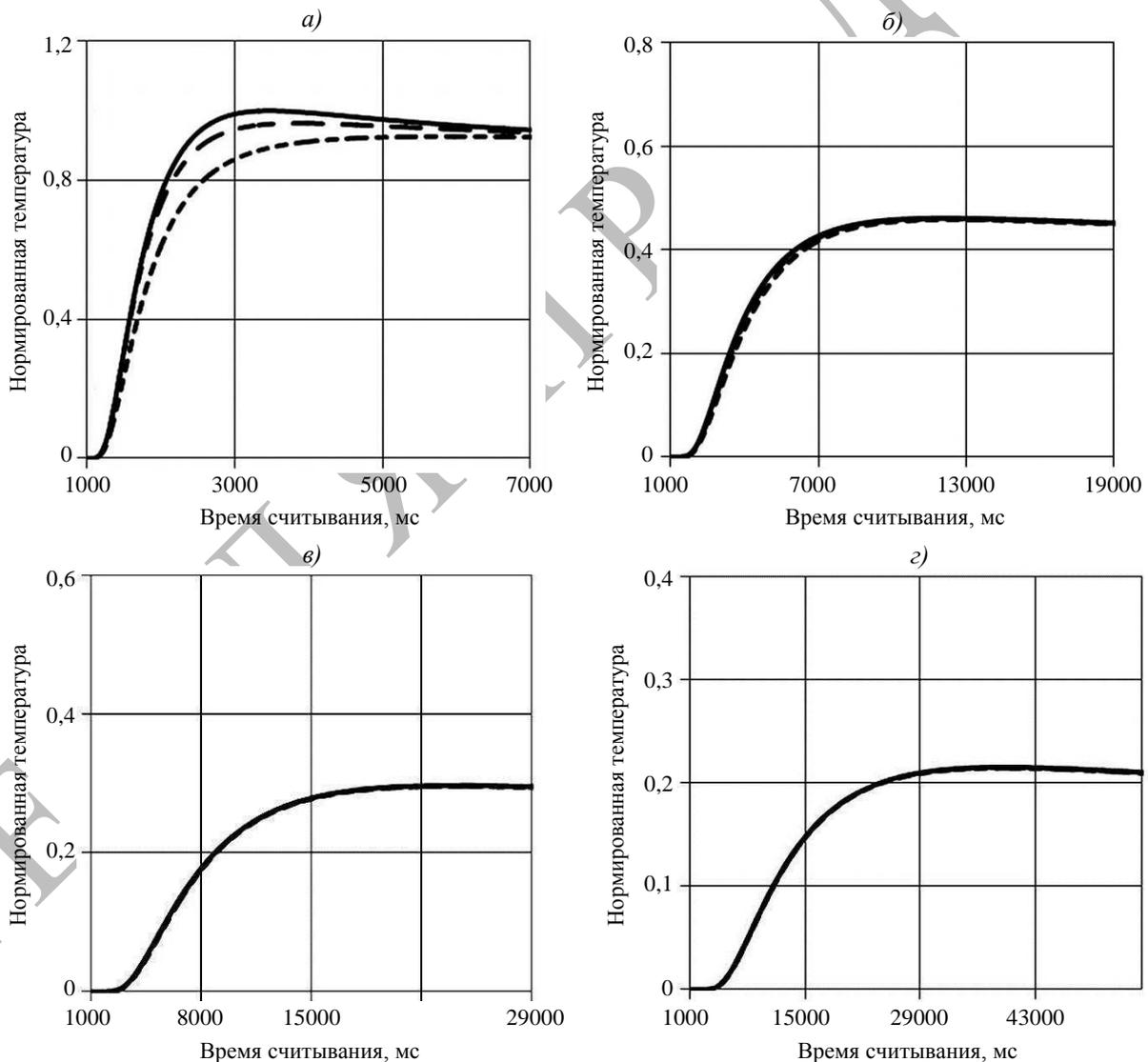


Рис. 2. Зависимости температур на тыльной поверхности образца в точках 1 (—), 2 (— —) и 3 (- - -) от времени считывания при значениях параметра r : 0,1 (а); 0,2 (б); 0,3 (в) и 0,4 (г)

Зависимости разности между максимальным и минимальным значениями температур на тыльной поверхности от времени считывания при различных конфигурациях образцов приведены на рис. 3. Зависимости также нормированы по максимальному значению для случая $\gamma = 0,1$. Можно заметить, что при увеличении значения γ разность температур значительно снижается. Температурное поле по тыльной поверхности образца становится более равномерным, приближаясь по своему значению к среднеинтегральной температуре. Следует отметить, что время достижения максимальной разности температур составляет соответственно 1960, 3760, 5520, 37800 мс при значениях γ от 0,1 до 0,4. Более длительное время считывания прибором температуры ведет к накоплению шумов на сигнале. Кроме того, при длительном считывании нарушается линейная стабильность базовой линии, измеряемой перед осуществлением выстрела лазером. Это в ряде случаев может привести к невозможности обработать полученный сигнал с помощью математических моделей. Наряду с этим значительно увеличивается время проведения измерений, связанное как с непосредственно считыванием сигнала, так и с отбраковкой неверно обработанных сигналов (количество которых значительно возрастает при больших значениях параметра γ).

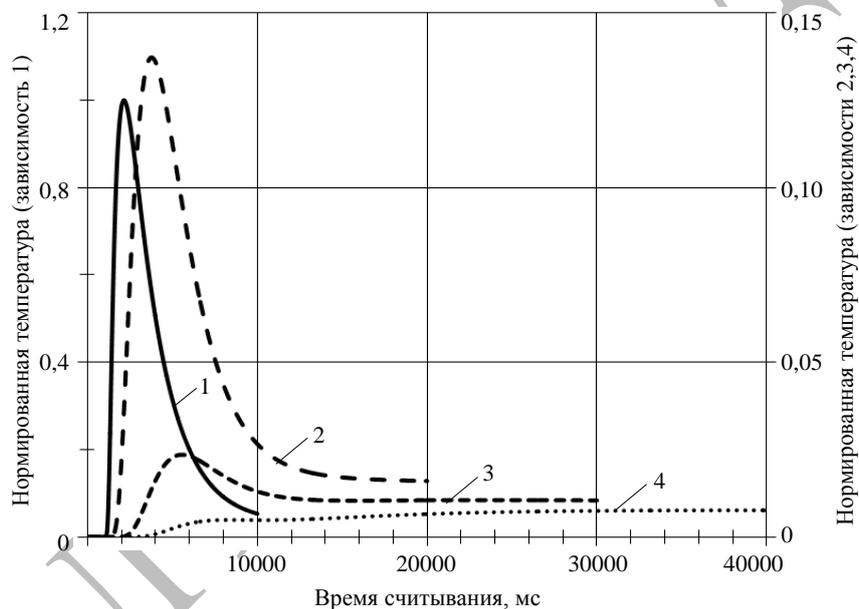


Рис. 3. Зависимости максимальной разности температур на поверхности образца от времени считывания при значениях параметра γ : 0,1 (а); 0,2 (б); 0,3 (в) и 0,4 (г)

На рис. 4 изображены изотермические линии в образце в момент времени, при котором наблюдается наибольшая разность температур по площади тыльной поверхности образца для значений параметра γ от 0,1 до 0,4. Поскольку решаемая задача симметрична, приведены половины сечений, проходящих через ось симметрии образца. Можно заметить, что картина распределения температурных полей подтверждает сделанные ранее выводы. Кроме того, при значительных значениях параметра γ наблюдается обратный ход температурного фронта, что приводит к неверным результатам измерений (перегрев центральной области, рис. 4, г). Этому способствуют анизотропия теплопроводности материала в плоскости образца и в поперечном направлении, низкая теплопроводность в поперечном направлении (характерная для двумерно армированных ПКМ на основе тканей и жгутов), а также остывание образца через боковые и фронтальную стороны после подачи импульса.

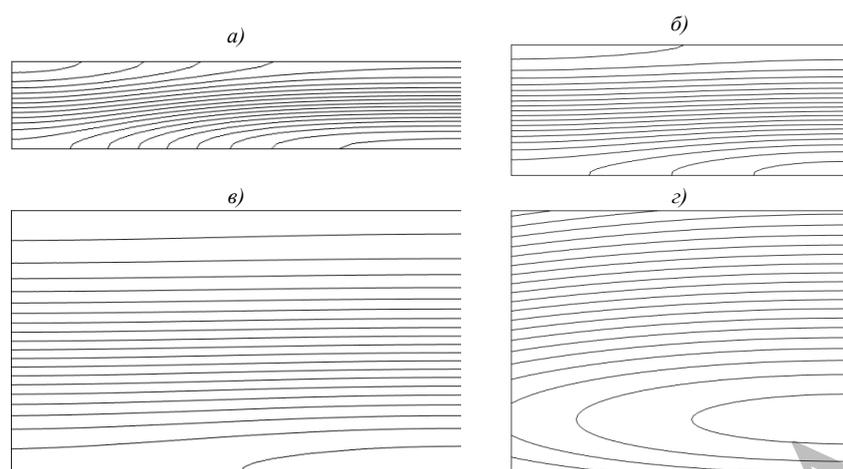


Рис. 4. Изотермические линии в образце в момент наибольшей разницы температур на его поверхности при значениях параметра r : 0,1 (а); 0,2 (б); 0,3 (в) и 0,4 (з)

Заключения

Предложена физическая модель теплопереноса в образце из ПКМ на основе углеродной равнопрочной ткани и эпоксидного связующего при измерении температуропроводности методом лазерной вспышки. На основе физической модели построена математическая модель теплопереноса, учитывающая все основные процессы, происходящие в образце и измерительной ячейке.

Проведено моделирование теплопереноса в образце изотропного материала, при этом изменялось соотношение характерного размера образца к его толщине. Построены зависимости температур в контрольных точках на тыльной поверхности образцов, а также разностей между максимальным и минимальным значениями температур. Определен характер температурного поля внутри образцов.

Выявлено, что с увеличением толщины образца выравнивается температурное поле на поверхности, при этом снижается разность между максимальным и минимальным значениями температур на тыльной поверхности. Наряду с этим нелинейно увеличивается время достижения температурой тыльной поверхности своего максимального значения. Однако это приводит к накоплению шумов на температурной зависимости и невозможности обработать сигнал.

Установлено, что для рассматриваемого углепластика значение оптимальной толщины образца находится в диапазоне параметра r от 0,1 до 0,2. Большие толщины ведут к значительному накоплению шумов, меньшие – к потере образцом структуры исследуемого материала.

Список источников

1. История авиационного материаловедения. ВИАМ – 75 лет поиска, творчества, открытий / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2007. 343 с.
2. Гуняев Г.М., Чурсова Л.В., Комарова О.А., Раскутин А.Е., Гуняева А.Г. Конструкционные полимерные угленаноконпозиты – новое направление материаловедения // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2011. № 12. С. 2–9.
3. Куцевич К.Е., Дементьева Л.А., Лукина Н.Ф. Свойства и назначение полимерных композиционных материалов на основе клеевых препрегов // Труды ВИАМ. 2016. № 8 (44). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.10.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-8-7-7.
4. Железина Г.Ф., Кулагина Г.С., Шульдешова П.М., Черных Т.Е. Органопластики на основе термостойких полимерных волокон и матриц // Труды ВИАМ. 2021. № 5 (99). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.10.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-5-78-86.

5. Колпачков Е.Д., Курносов А.О., Мараховский П.С., Петрова А.П. Исследование влияния конечных температур отверждения на комплекс свойств стеклоуглепластика // Труды ВИАМ. 2021. № 6 (100). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.10.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-6-66-73.
6. Арисланов А.А., Гончарова Л.Ю., Ночовная Н.А., Гончаров В.А. Перспективы использования титановых сплавов в слоистых композиционных материалах // Труды ВИАМ. 2015. № 10. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.10.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-10-4-4.
7. Зуев А.В., Лощинин Ю.В., Баринов Д.Я., Мараховский П.С. Расчетно-экспериментальные исследования теплофизических свойств // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 5. С. 575–595. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-575-595.
8. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В. Компьютерный метод конструирования литейных жаропрочных никелевых сплавов // Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С.Т. Кишкина. М.: Наука, 2006. С. 56–78.
9. Барботько С.Л., Вольный О.С., Шуркова Е.Н. Построение феноменологической модели, описывающей изменение характеристики горючести (продолжительности остаточного горения) в зависимости от толщины полимерного материала // Труды ВИАМ. 2018. № 10 (70). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.10.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-10-107-116.
10. Барботько С.Л., Вольный О.С., Кириенко О.А., Шуркова Е.Н. Построение математической модели и расчет температур образцов при испытаниях на огнестойкость // Труды ВИАМ. 2017. № 7 (55). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.10.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-7-12-12.
11. Испытательное оборудование фирмы Netzsch. URL: www.netzsch-thermal-analysis.com/ru (дата обращения: 07.10.2021).
12. Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С. Теплопередача: учебник для вузов. 4-е изд., перераб. и доп. М.: Энергоиздат, 1981. 416 с.
13. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
14. ГОСТ Р 56754–2015. Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 4. Определение удельной теплоемкости. М.: Стандартинформ, 2016. 14 с.
15. ASTM E 1461-01. Standard Test Method for Thermal Diffusivity by the Flash Method. 2001. P. 1–13.
16. ГОСТ Р 57943–2017. Пластмассы. Определение теплопроводности и температуропроводности. Часть 4. Метод лазерной вспышки. М.: Стандартинформ, 2017. 12 с.
17. Лощинин Ю.В., Фоломейкин Ю.И., Пахомкин С.И. Исследование теплоемкости металлических материалов с покрытием методом лазерной вспышки // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 9. С. 40–44.
18. ГОСТ 15139–69. Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы). М.: Изд-во стандартов, 1981. 17 с.
19. Введение в COMSOL Multiphysics. 2018. 216 с. URL: https://cdn.comsol.com/doc/5.4/IntroductionToCOMSOLMultiphysics.ru_RU.pdf (дата обращения: 07.10.2021).

References

1. History of aviation materials science. VIAM – 75 years of search, creativity, discoveries. Ed. E.N. Kablov. Moscow: VIAM, 2007, 343 p.
2. Gunyaev G.M., Chursova L.V., Komarova O.A., Raskutin A.E., Gunyaeva A.G. Structural polymeric carbon nanocomposites – a new direction in materials science. Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik, 2011, no. 12, pp. 2–9.
3. Kutsevich K.E., Dementeva L.A., Lukina N.F. Properties and application of polymer composite materials based on glue prepregs. Trudy VIAM, 2016, no. 8, paper no. 7. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 7, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-8-7-7.
4. Zhelezina G.F., Kulagina G.S., Shuldeshova P.M., Chernykh T.E. Organoplastics based on heat-resistant polymer fibers and matrices. Trudy VIAM, 2021, no. 5 (99), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 7, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-5-78-86.

5. Kolpachkov E.D., Kurnosov A.O., Marakhovsky P.S., Petrova A.P. Investigation of the effect of the final curing temperatures on the complex of properties of carbon-glass hybrid materials. Trudy VIAM, 2021, no. 6 (100), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 7, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-6-66-73.
6. Arislanov A.A., Goncharova L.J., Nochovnaya N.A., Goncharov V.A. Prospects for the use of titanium alloys in laminated composite materials. Trudy VIAM, 2015, no. 10, paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 7, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-10-4-4.
7. Zuev A.V., Loshchinin Yu.V., Barinov D.Ya., Marakhovskij P.S. Computational and experimental investigations of thermophysical properties. Aviacionnye materialy i tehnologii, 2017, no. S, pp. 575–595. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-575-595.
8. Kablov E.N., Petrushin N.V. Computer method for designing foundry heat-resistant nickel alloys // Foundry heat-resistant alloys. S.T. Kishkin effect. Moscow: Nauka, 2006, pp. 56–78.
9. Barbotko S.L., Volnyy O.S., Shurkova E.N. Creation of the phenomenological model describing change of the characteristic of combustibility (duration of residual burning) depending on thickness of polymeric material. Trudy VIAM, 2018, no. 10 (70), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 7, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-10-107-116.
10. Barbotko S.L., Volnyy O.S., Kiriyenko O.A., Shurkova E.N. Creation of the mathematical model and calculation of sample temperatures at tests on fire resistance. Trudy VIAM, 2017, no. 7 (55), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 7, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-7-12-12.
11. Test equipment from Netzsch. Available at: www.netzsch-thermal-analysis.com/ru (accessed: October 7, 2021).
12. Isachenko V.P., Osipova V.A., Sukomel A.S. Heat transfer: a textbook for universities. 4th ed., rev. and add. Moscow: Energoizdat, 1981, 416 p.
13. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». Aviacionnye materialy i tehnologii, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
14. State Standard 56754–2015. Plastics. Differential Scanning Calorimetry (DSC). Part 4. Determination of specific heat capacity. Moscow: Standartinform, 2016, 14 p.
15. ASTM E 1461-01. Standard Test Method for Thermal Diffusivity by the Flash Method. ASTM International, 2001, p. 1–13.
16. State Standard 57943–2017. Plastics. Determination of thermal conductivity and thermal diffusivity. Part 4. Method of laser flash. Moscow: Standartinform, 2017, 12 p.
17. Loshchinin Yu.V., Folomeikin Yu.I., Pahomkin S.I. Investigation of the heat capacity of coated metal materials using the laser flash method. Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov, 2015, vol. 81, no. 9, pp. 40–44.
18. State Standard 15139–69. Plastics. Methods for determining density (bulk mass). Moscow: Publishing house of standards, 1981, 17 p.
19. Introduction to COMSOL Multiphysics, 2018, 216 p. Available at: https://cdn.comsol.com/doc/5.4/IntroductionToCOMSOLMultiphysics.ru_RU.pdf (accessed: October 7, 2021).

Информация об авторах

Баринов Дмитрий Яковлевич, инженер 2 категории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Dmitry Ya. Barinov, Second Category Engineer, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 17.11.2021; одобрена и принята к публикации после рецензирования 25.11.2021.

The article was submitted 17.11.2021; approved and accepted for publication after reviewing 25.11.2021.

ТРЕБОВАНИЯ К РУКОПИСИ СТАТЬИ ПРИ ПОДГОТОВКЕ К ИЗДАНИЮ

1. Рукопись предоставляется в Редакционно-издательский отдел НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ на бумажном и электронном носителях (программное обеспечение не ниже Windows'2003).
2. На рукопись должно быть оформлено Экспертное заключение о возможности опубликования в открытой печати.
3. Рукопись статьи должна быть подписана всеми авторами.
4. К каждой рукописи на отдельной странице на русском и английском языках предоставляется реферат (объемом 500–600 знаков, включая пробелы), в котором кратко излагается основное содержание работы, и ключевые слова.
5. Фамилии авторов и название статьи должны иметь перевод на английский язык.
6. К рукописи должен быть приложен список авторов с указанием фамилии, имени, отчества (полностью), должности, номера телефона и адреса электронной почты.
7. Рекомендуются следующая структура рукописи:
 - заголовок статьи;
 - сведения об авторах;
 - реферат;
 - ключевые слова;
 - введение;
 - материалы и методы;
 - результаты;
 - обсуждение и заключения;
 - благодарности (при необходимости);
 - список литературы.
8. Рекомендуемый объем рукописи от – 15 000 до 30 000 знаков, включая пробелы.
9. Основные технические параметры рукописи:
 - шрифт – Times New Roman;
 - размер шрифта – 12;
 - интервал – 1,5;
 - поля: верхнее – 2; нижнее – 2,5; левое – 2,5; правое – 2,5;
 - автоматическая расстановка переносов;
- набор формул в Microsoft Equation 3.0;
- штриховые рисунки должны быть выполнены в программе Microsoft Power Point или Microsoft Excel. На каждый рисунок должна быть ссылка в тексте;
- микроструктуры, фотографии приборов, оборудования должны быть представлены в электронном виде в программе Photoshop JPEG;
- размер иллюстраций не должен превышать формат А4;
- таблицы должны быть выполнены в программе Microsoft Word, пронумерованы и иметь тематические заголовки. На каждую таблицу должна быть ссылка в тексте;
- единицы измерения физических величин должны быть приведены в системе СИ.
10. Форма подачи рукописи:
 - текст на бумажном носителе и в электронном виде отдельным файлом;
 - пронумерованные рисунки на бумажном носителе и в электронном виде отдельными файлами;
 - пронумерованные подписи к рисункам на бумажном носителе и в электронном виде отдельным файлом.
11. Список литературы, завершающий рукопись, должен быть тщательно выверен и унифицирован в соответствии с ГОСТ 7.0.5–2008.

Список литературы должен включать не менее 15 источников.

Последовательность ссылок в тексте должна строго соответствовать последовательности приведенного списка литературы.

Ссылки на неопубликованные работы (отчеты научно-исследовательских учреждений и заводов, стандарты предприятия и т. п.) не допускаются.

Допускается не более одной ссылки на работы, принятые к печати, с указанием номера издания, в котором планируется публикация.

Соблюдение данных правил облегчает работу научного редактора, рецензента и редактора, ускоряет подготовку статьи к печати.

По рекомендации научного редактора или рецензента статья может быть направлена авторам на доработку. После доработки авторы должны представить в редакцию первоначальный и доработанный варианты статьи с ответами на все вопросы и замечания научного редактора или рецензента.

Статья, находящаяся на доработке у авторов более одного месяца, рассматривается и принимается к публикации как вновь поступившая.



КАЛЕНДАРЬ КОНФЕРЕНЦИЙ 2022

25
марта

XIV Всероссийская конференция по испытаниям и исследованиям свойств материалов «ТестМат» по тематике:
«Физико-механические испытания, прочность и надежность современных конструкционных и функциональных материалов»
Посвящена 115-летию со дня рождения д.т.н., профессора Николая Митрофановича Склярова

15
апреля

III Всероссийская научно-техническая конференция
«Современные достижения в области создания перспективных легких сплавов и покрытий для авиационной и космической техники»
Посвящена Дню космонавтики

26–27
мая

VII Всероссийская научно-техническая конференция
«Климат-2022: современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы»
Посвящена 125-летию со дня рождения авиаконструктора, ученого-аэродинамика Роберта Людвиговича Бартини

27
июня

III Международная научно-техническая конференция
«Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России»
Посвящена 90-летию ВИАМ



сентябрь

IV Международная научно-техническая конференция
«Коррозия, старение и биостойкость материалов в морском климате»
Проводится в рамках выставки «Гидроавиасалон-2022»

6–7
октября

VIII Международная конференция
«Аддитивные технологии: настоящее и будущее»

28
октября

Круглый стол
«Перспективные способы сварки в авиастроении»

18
ноября

VI Всероссийская научно-техническая конференция
«Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения»

9
декабря

V Всероссийская научно-техническая конференция
«Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия»

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ:



+7 (499) 263-87-69
Наталья Владимировна Войтенко
+7 (499) 263-89-17
Денис Николаевич Таукчи

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09
E-mail: admin@viam.ru
www.viam.pf; www.viam.ru